This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274710 4

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXVII.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SIEBENTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1846.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes LXVII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten; von G. Hagen. 1

II. Allgemeine Gesetze der inducirten elektrischen Ströme: von F. E. Neumann. 31

III. Dujardin's magneto-elektrische Maschinen. 44

IV. Ueber den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze; von H. Schröder. 45

V. Ueber die Natur des Ozons; von C. F. Schönbein. . . . 78

VI. Vorläufige Notiz über eine eigenthümliche Darstellungsweise des Kaliumeisencyanids; von Demselben. 83

VII. Ueber die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe; von Demselben. 86

VIII. Vorläufige Notiz über die Einwirkung des Lichts auf das gelbe und rothe Blutlaugensalz; von Demselben. 87

IX. Das Ozon als Oxydationsmittel; von Demselben. 89

X. Notiz über das Guajakharz; von Demselben. 97

XI. Nachträgliche Notiz über das Guajakharz; von Demselben. . 99

XII. Ueber Schwefelcyanäthyl und über die Zusammensetzung der Schwefelblausäure; von C. Löwig. 101

XIII. Versuche und Bemerkungen zu der Frage, ob eine saure Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff existire; von W. Heintz. 104

XIV. Einfaches Verfahren Stahllamellen bis zum Maximum ihrer Tragkraft zu magnetisiren; von Rudolph Böttger. 112

Digitized by Google

Seite

XV. Ueber Amalgamation des Stabeisens, Stahls und Gufseisens behufs der sogenannten Feuervergoldung; von Demselben. . . . 115

XVI. Ueber die Gewinnung reinen Eisens in cohärenter Gestalt mittelst Galvanismus; von Demselben. 117

XVII. Einiges über die Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien; von Th. Scheerer. 120

XVIII. Meteoreisen im Staat New-York. 124

XIX. Ueber die Pflanzenernährung; von J. Goldmann. 125

XX. Ueber Peziza inquinans Pers.; von Demselben. 129

XXI. Elektrolytische Bilder; von P. Riefs. 135

XXII. Ueber die Dichtigkeit des Phosphorchloriddampfs; von Cahours. 137

XXIII. Ueber die Bestimmung der Dispersion in durchsichtigen Substanzen, die man nur in sehr kleinen Stücken als Prismen haben kann; von Hrn. Babinet. 139

XXIV. Erdbeben in Salzburg; von W. Haidinger. 141

XXV. Ueber das Ozon; von Marchand. 143

XXVI. Notizen. — 1) Nachträgliches über den Ausbruch des Hekla, S. 144. — 2) Artesischer Brunnen zu Mondorf, S. 144.

Zweites Stück.

I. Bemerkungen zu N. Savart's Aufsatz über stehende Wellen; von A. Seebeck. 145

II. Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten; von G. Hagen. (Schlufs.) 152

III. Ueber die Prüfung und Vollkommenheit unserer jetzigen Mikroskope; von F. A. Nobert. 173

IV. Ueber die Passivität des Eisens; von W. Beetz. 186

V. Ueber die Salpetersäurebildung und Nitrification; von C. F. Schoenbein. 211

VI. Ueber die Oxydationsstufen des Stickstoffs; von Demselben. . 217

VII. Ueber die Beziehung des Ozons zur Untersalpetersäure; von Demselben. 225

VIII. Ueber einige chemische Wirkungen des Platins; von Demselben. 233

IX. Elektrische Funken allein durch erdmagnetische Inductionsströme hervorgebracht; von Palmieri. 244

Digitized by Google

Seite

X. Ueber die schwefligsauren Salze; von C. Rammelsberg. . . 245
XI. Atomgewicht des Chroms; von Berlin. 258
XII. Erläuterungen von H. W. Dove zu Henrici's Bemerkungen über einige meteorologische Gegenstände. 259
XIII. Anwendung der stroboskopischen Scheibe zur Versinnlichung der Grundgesetze der Wellenlehre, von J. Müller. 271
XIV. Ueber ein Problem bei linearer Verzweigung elektrischer Ströme. 273
XV. Ob die Capillarität ein elektrisches Phänomen sey? 284
XVI. Bemerkungen über die Zusammensetzung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure; von H. Rose. 285
XVII. Ueber Faraday's neueste Entdeckung, die Polarisationsebene eines Lichtstrahls durch einen kräftigen Elektromagneten abzulenken; von Rudolph Böttger. 290
XVIII. Beschreibung eines Eudiometers zur Bestimmung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft; von J. Goldmann. 293
XIX. Preise der Mikroskope von F. A. Nobert in Greifswalde . . 295

Drittes Stück.

I. Ueber die vom Drehungsgesetz abhängigen Drehungen der Windfahne im Gegensatz der durch Wirbelwinde veranlafsten; von H. W. Dove. 297
II. Ueber directe Prüfungen des Drehungsgesetzes auf der nördlichen Erdhälfte und über Wahrnehmungen desselben auf der südlichen; von Demselben. 305
III. Ueber die Verschiedenheit des amerikanischen und asiatischen Kältepols in Beziehung auf ihre Ortsveränderung in der jährlichen Periode, und über eine dieselbe Periode befolgende Aenderung der Gesammttemperatur der Erdoberfläche; von Demselben. . . . 318
IV. Bestimmung der compensirten Drahtlängen ohne Luftthermometer; von K. W. Knochenhauer. 327
V. Nachtrag zu dem Aufsatz: Ueber den Durchgang eines elektrischen Stroms durch eine Ebene, insbesondere durch eine kreisförmige; von Kirchhoff. 344

Digitized by Google

Seite

VI. Ueber die durch einen kräftigen Elektromagnet bewirkte, im polarisirten Lichte sich kundgebende Molecular-Veränderung flüssiger und fester Körper; von R. Böttger. . . . . 35(

VII. Ueber eine merkwürdige Eigenschaft des Glimmers; von P. Riefs. 35(

VIII. Bemerkungen über eine von R. Böttger angegebene Abänderung meines Verfahrens, Stahllamellen zu magnetisiren; von P. Elias. 35(

IX. Amalgamirtes Eisen und dessen Verhalten in der galvanischen Kette; von J. T. Münnich. . . . . 36(

X. Ueber die Veränderung der elektromotorischen Kraft des Eisens; von W. Beetz. . . . . 36(

XI. Guajakharz als Reagenz auf elektrische Ströme; von G. Osann. 37(

XII. Platin im oxydirten Zustande; von Demselben. . . . . 37(

XIII. Ueber die Elasticität des Wasserdampfs in niederen Temperaturen; von G. W. Muncke. . . . . 37(

XIV. Ueber die theoretische Formel für die Spannkraft des Wasserdampfs; von C. Holtzmann. . . . . 38(

XV. Ueber den Siedpunkt des Wassers in verschiedenen Höhen; von V. Regnault. . . . . 38(

XVI. Ueber die schwefligsauren Salze; von C. Rammelsberg. (Schluss.) . . . . . 39(

XVII. Ueber die Natur der Hefe; von F. W. Lüdersdorff. . . 40(

XVIII. Zur Geschichte des Selens; von N. W. Fischer. . . . . 41(

XIX. Der Wasserbadtrichter; von P. Plantamour. . . . . 41(

XX. Loxoclas, ein neues Glied des Felsit-Genus; von A. Breithaupt. 41(

XXI. Ueber einen merkwürdigen Felsit von Marienberg; von Demselben. . . . . 42(

XXII. Chemische Analyse der Kupferblende; von C. F. Plattner 42(

XXIII. Ueber den Kryptolith, eine neue Mineralspecies; von F. Wöhler. 42(

XXIV. Erzgang, welcher Kalkschlotten durchsetzt, von K. G. Fiedler. 42(

XXV. Notiz über die Abhängigkeit der Krystallform der Mineralkörper von den zusammensetzenden Atomen; von Buijs-Ballot. . . . 43(

XXVI. Ueber complementäre Farbeneindrücke bei Beobachtung der Lichtpolarisationsbüschel; von W. Haidinger. . . . . 43(

XXVII. Graphit, pseudomorph nach Schwefelkies; von Demselben. 43(

XXVIII. Faraday's neue Entdeckung und deren Zusammenhang mit Seebeck's Transversalmagnetismus. . . . . 43(

Digitized by Google

Viertes Stück.

Seite

I. Ueber den Cordierit; von W. Haidinger. 441
II. Ueber die Vertheilung der freien Spannung auf dem Schliefsungsdraht der elektrischen Batterie; von K. W. Knochenhauer. . . 468
III. Ueber die galvanische Polarisation und elektromotorische Kraft in Hydroketten; von E. Lenz und Saweljev. 497
IV. Ueber ein bei der galvanischen Polarisation vorkommendes Gesetz; von J. C. Poggendorff. 528
V. Ueber die Elasticität der Gase; von V. Regnault. 534
VI. Ueber die Ablenkung der Magnetnadel durch die elektrische Batterie; von P. Riefs. 535
VII. Ueber natürliches und künstliches Ultramarin; von C. Brunner. 541
VIII. Ueber die Cohäsion der Flüssigkeiten und deren Adhärenz an starren Körpern; von M. F. Donny. 562
IX. Ein neues Condensationshygrometer; von Hrn. Belli. 584
X. „Von einem Donnerwetter, durch das Buchstaben sind abgedruckt worden.“ 587
XI. Wirbelsturm im Indischen Meere. 590
XII. Nordlicht am Tage. 591
XIII. Aus einem Schreiben von Sir David Brewster an Hrn. v. Humboldt. 592

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Seebeck, Fig. 1, S. 146. — Beetz, Fig. 2, S. 194; Fig. 3, S. 202. — Goldmann, Fig. 4, S. 293. — Haidinger, Fig. 5, S. 441; Fig. 6, S. 442; Fig. 7, S. 447; Fig. 8, S. 454. — Knochenhauer, Fig. 9, S. 328; Fig. 10 und 11, S. 329; Fig. 12, S. 339; Fig. 13, S. 341; Fig. 14, S. 468; Fig. 15, S. 469; Fig. 16, S. 474; Fig. 17, S. 484.

Taf. II. — Regnault, Fig. 1, S. 388. — Plantamour, Fig. 2, S. 417. — Haidinger, Fig. 3 und 4, S. 435; Fig. 5 und 6, S. 436. — Relli, Fig. 7 und 8, S. 585; Fig. 9, S. 585; Fig. 10, S. 585. — Donny, Fig. 11, S. 563; Fig. 12, 13 und 14, S. 564; Fig. 15, S. 566; Fig. 16, S. 569; Fig. 17, S. 572; Fig. 18, S. 573; Fig. 19, S. 576; Fig. 20, S. 579; Fig. 21, S. 579.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Poggendorff:

Seite 276 Zeile 13 von unten ist nach den Worten: *Intensitäten der Ströme* einzuschalten: die sich in einem Punkte treffen.

Seite 284 Zeile 4 lies $r_0 = 16{,}4$ statt $r_2 = 16{,}4$.

Zum Aufsatz von H. Rose:

Seite 289 Zeile 9 statt *Verbindungen des Chlorids, des Chroms* u. s. w. lies *Verbindungen der Chloride des Chroms* u. s. w.

Digitized by Google

1846. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXVII.

I. *Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten;* von G. Hagen.

(Aus den Denkschriften der K. Acad. zu Berlin für 1845.)

Die freie Oberfläche der Flüssigkeiten zeigt sowohl im Zustande der Ruhe, als der Bewegung manche *eigenthümliche Erscheinungen*, welche andere Verhältnisse andeuten, als im Innern der Flüssigkeit stattfinden.

Leichte Körper werden, wenn sie nicht benetzt sind, von der Oberfläche getragen, ohne sie zu durchbrechen und ohne in die Flüssigkeit selbst einzutauchen: sie veranlassen nur ein Durchbiegen der Oberfläche, und in gleicher Weise krümmt sich diese abwärts, sobald sie von irgend einem Körper begränzt wird, den sie nicht benetzt. Wenn dagegen der schwimmende Körper oder die Wand des Gefäfses benetzt ist, so erhebt sich die Flüssigkeit daneben über das allgemeine Niveau, und bildet einen aufwärts gekehrten Rand.

Diese auf- und abwärts gekehrten Ränder veranlassen ein sehr auffallendes gegenseitiges Anziehen und Abstofsen leichter schwimmender Körper: gleichartige Ränder ziehen zich an, ungleichartige stofsen sich ab. Wenn man ein Stückchen Holz an dem einen Ende mit *Semen lycopodii* einreibt, um die Benetzung zu verhindern, und es auf Wasser schwimmen läfst, so wird es von einem benetzten Stäbchen, welches man gleichfalls in das Wasser taucht, auf der einen Seite angezogen, auf der andern abgestofsen: aber dieses Stäbchen äufsert sogleich eine gerade entgegengesetzte Einwirkung auf die beiden Enden des schwimmenden Körpers, wenn man es tiefer eintaucht, so dafs ein abwärts gekehrter Rand sich um dasselbe bildet.

Digitized by Google

Kleine Quantitäten Flüssigkeit, die auf nicht benetzten Flächen ruhen, hören ganz auf, sich als Flüssigkeiten zu zeigen: ein Quecksilber-Tröpfchen, das auf Holz oder auf Glas liegt, wird durch die Spannung der umgebenden Oberfläche nahe zu einer Kugel zusammengezogen. Die einzelnen Theilchen desselben nehmen nicht mehr die Lage an, welche dem hydrostatischen Gleichgewichte entspricht, und die ganze Masse ist sogar weniger beweglich, als eine gleich grofse feste Kugel.

Die Oberfläche des Wassers zeigt sich zuweilen auch ganz frei und getrennt von der inneren Masse. Dieses geschieht, wenn aus der Flüssigkeit Luft emporsteigt. Die Flüssigkeit selbst weicht vor der viel leichteren Luft zurück, aber die festere Oberfläche widersteht einem geringen Drucke, ohne sich zu trennen, und schwillt zu einer Blase auf. Sie erscheint alsdann als eine feste elastische Lamelle, deren Gestalt man durch äufsere Eindrücke willkührlich verändern kann.

Eine andere Eigenthümlichkeit der Oberfläche betrifft einen gewissen Mangel an Beweglichkeit. Bei regelmäfsiger Strömung des Wassers bemerkt man, dafs die Oberfläche nicht vollständig an der Bewegung der darunter befindlichen Masse Theil nimmt, und langsamer als diese sich fortbewegt. Im Innern des Wassers verändert sich die Geschwindigkeit nach einem ganz anderen Gesetze, sie wird nämlich in gröfserer Tiefe kleiner, und dicht über dem Boden ist sie am geringsten. Man mufs daher annehmen, dafs die Verzögerung der oberen Schichten von der minderen Beweglichkeit der Oberfläche herrührt. Die meisten genaueren Geschwindigkeitsmessungen in Flüssen und selbst in Strömen zeigen diese Erscheinung; besonders deutlich bemerkt man sie aber in kleinen Kanälen, die mit Glaswänden eingefafst sind. Wenn man nämlich einen mit dikker Tusche gefüllten Pinsel mit der Oberfläche momentan in Berührung bringt, so senkt sich die Tusche in Form eines schwarzen Streifen langsam herab. Bewegten sich die Schichten in verschiedener Tiefe mit gleicher Geschwindig-

Digitized by Google

keit, so würde dieser Streifen im fliefsenden Wasser zwar fortrücken, aber seine lothrechte Stellung behalten: an seiner Neigung erkennt man daher die Zunahme oder Abnahme der Geschwindigkeit in den verschiedenen Schichten. Die Erscheinung ist diese, dafs der Streifen anfangs oder in seinem oberen Theile sich stark nach vorn hinzieht, und alsdann in entgegengesetzter Richtung sich rückwärts wendet. Die gröfste Geschwindigkeit findet also in einiger Tiefe unter der Oberfläche statt.

Endlich erwähne ich noch der sehr auffallenden Bewegungen, welche bei der Bildung und beim Zusammenfliefsen einzelner Tropfen eintreten; sie zeigen sehr deutlich, dafs nicht nur die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse sich in's Gleichgewicht setzt, sondern dafs die Darstellung des Gleichgewichts in der Oberfläche noch von besonderen Bedingungen abhängig ist, welche bei kleineren Massen einen überwiegenden Einfluſs äufsern.

Die erwähnten Erscheinungen lassen vermuthen, dafs die Oberfläche eine festere Decke sey, deren dicht zusammengedrängte Theilchen, wenn sie auch noch immer leicht trennbar und verschiebbar sind, dennoch einen viel stärkeren Zusammenhang haben, als die Theilchen im Innern der Flüssigkeit.

Die Gestalt der Oberfläche der Flüssigkeiten im Zustande der Ruhe führt gewissermafsen schon zur Erklärung dieser Erscheinungen, so wie zur Auffindung der mechanischen Gesetze, von denen sie abhängen. Diese Gestalt läfst sich durch verschiedenartige Messungen sehr sicher untersuchen, und wenn man die einschliefsenden Wände nahe zusammenbringt, so stellt sich nicht nur der erwähnte gekrümmte Rand dar, sondern die ganze Oberfläche hebt oder senkt sich sehr bedeutend über oder unter den allgemeinen Horizont. Diese besondere Modification der Erscheinung nennt man die *Capillarerscheinung*. Sie ist vielfach der Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen, und selbst die gröfsten Mathematiker, wie Laplace, Gaufs und Poisson, haben sich ausführlich damit beschäftigt.

Digitized by Google

Nichts desto weniger darf man den Gegenstand noch nicht als vollständig erschöpft ansehen, denn eines Theils zeigt diejenige Flüssigkeit, welche man vorzugsweise bei den Beobachtungen benutzt hat, nämlich das Wasser, eine so auffallende Verschiedenheit in den Resultaten, dafs die aufgefundenen allgemeinen Gesetze bisher kaum eine sichere Bestätigung in den Messungen gefunden haben. Poisson zeigt freilich, dafs zwei von den Beobachtungen, die Gay-Lussac an verschiedenen Röhren anstellte, mit einer kaum zu erwartenden Schärfe unter sich übereinstimmten, indem der Werth der Constante, der aus der einen Messung hergeleitet wurde, die Erhebung des Wasserspiegels in der anderen Röhre bis auf den fünftausendsten Theil ihrer Gröfse richtig darstellte. Laplace meint dagegen, dafs die Beobachtungen im Allgemeinen sehr verschieden ausfallen, und dafs bei gleichem Röhrendurchmesser und gleicher Flüssigkeit die Erhebung zuweilen noch ein Mal so grofs, als in anderen Fällen gefunden sey. Der Mangel an Uebereinstimmung stellt sich, nach Brewster's Mittheilung, aber noch auffallender heraus; denn die zehn Angaben des Werthes der Constante, die er zusammenstellt [1]), und welche grofsentheils von berühmten Physikern herrühren, variiren zwischen 2,1 und 5,3, und der wahrscheinliche Fehler des einzelnen Resultates, dem doch gewifs jedesmal mehrere Beobachtungen zum Grunde liegen, ist dem vierten Theile seines Werthes gleich, während die Unsicherheit der einzelnen Messung, selbst unter ungünstigen Umständen, kaum den zehnten Theil zu erreichen pflegt.

Demnächst aber schien es mir, dafs auch in theoretischer Beziehung eine Vereinfachung der Methode sehr wünschenswerth sey. Die Aufgabe ist in der letzten Zeit mehr aus dem mathematischen, als aus dem physikalischen Gesichtspunkte aufgefafst worden. Wie wichtig die Untersuchungen der benannten Männer in *jener* Beziehung auch sind, so ist dadurch für die nähere Kenntnifs der Erscheinung doch nur wenig gewonnen. Die ungleich einfacheren

1) *Edinburgh Encyclopaedia, Vol. V*, 1830. *Capillary attraction.*

Digitized by Google

Betrachtungen, von denen Segner und Thomas Young ausgingen, scheinen sogar viel fruchtbarer und mehr geeignet zu seyn, den Gegenstand aufzuklären und seinen Zusammenhang mit anderen Erscheinungen zu zeigen. Laplace räth den Methematikern, sich mit diesen Untersuchungen zu beschäftigen, weil sie darin vielfache Gelegenheit zur Vervollkommnung der Analysis finden würden, und Gaufs äufsert, nachdem er die Bedingungsgleichung der Capillarerscheinung aus den allgemeinen mechanischen Gesetzen entwickelt hat, dafs geometrische Betrachtungen viel leichter, als der eingeschlagene analytische Weg, zu demselben Resultate führen.

Bevor ich es versuche einen solchen einfacheren Weg zu bezeichnen, scheint es nöthig, die Resultate, zu welchen man bisher gelangt ist, kurz anzudeuten: doch will ich mich dabei allein auf die Haupterscheinung beschränken, nämlich auf die Erhebung oder Senkung der Oberfläche, woraus in der That die übrigen bisher untersuchten Fälle hervorgehen, ohne dafs andere Hypothesen eingeführt werden dürfen.

Nachdem Hawksbee bemerkt hatte, dafs die Dicke der Röhrenwand auf die Erhebung der Flüssigkeit im Haarröhrchen ohne Einflufs sey, und Jurin gleichfalls durch Beobachtungen zu dem Schlusse geführt war, dafs die Erhebung umgekehrt der lichten Weite der Röhre proportional sey, so versuchte Clairaut die Capillarerscheinung aus allgemeinen mechanischen Gesetzen zu erklären [1]). Er kam zu dem Resultate, dafs die Erhebung der Flüssigkeit in der Axe der Röhre von der Anziehung der oberen Wasserschicht herrühre; aufserdem aber nahm er noch an, dafs auch das untere Ende der Röhre von Einflufs sey. Die Bedingungsgleichung, die er angiebt, ist so unbestimmt, dafs sie keine unmittelbare Vergleichung mit der Beobachtung gestattet.

Viel wichtiger sind Segner's Untersuchungen [2]); sie

1) *Théorie de la figure de la terre. Paris* 1743. *Chap. X*,

2) *De figuris superficierum fluidarum*, in den *Commentariis societatis scientiarum Gottingensis, Tom. I*, für 1751.

Digitized by Google

beziehen sich nicht sowohl auf die Erhebung der Flüssigkeiten in Röhren, als vielmehr auf ihre gekrümmte Oberfläche, namentlich in Tropfen, die entweder an einem Stabe hängen, oder auf einer nicht benetzten Ebene liegen. Mit vielem Scharfsinne entwickelt Segner die Gröfse der Pressungen, die an den verschiedenen Stellen der Oberfläche stattfinden müssen, damit dem hydrostatischen Drucke überall durch eine gleiche und entgegengesetzte Kraft das Gleichgewicht gehalten werde. Er zeigt, dafs diese letzte Kraft nicht die allgemeine Anziehung oder die Schwere seyn könne, da sie für jede wahrnehmbare Entfernung verschwindet, und sich nur in den kleinsten Entfernungen, also bei unmittelbarer Berührung äufsert. Sie sey daher nichts anderes, als die Cohäsion oder Festigkeit: der Festigkeit eines Seiles vergleichbar. Geometrische Betrachtungen, auf diese Voraussetzung gegründet, führen ihn schon zu dem Resultate, dafs die Erhebung der Oberfläche an jeder Stelle umgekehrt dem Krümmungshalbmesser proportional seyn müsse. Er irrte freilich, indem er der Krümmung im horizontalen Querschnitt einen anderen Einflufs, als derjenigen im verticalen beimafs: woher die Gleichungen, die er findet, keine allgemeine Gültigkeit haben können. Er stellt zugleich in besonderen Tabellen die Resultate der Reihenentwicklungen zusammen, zu welchen die Integration ihn führte: auch theilt er eine grofse Anzahl Messungen mit, die er mit den Resultaten der Rechnung vergleicht.

Thomas Young legte gegen den Schlufs des Jahres 1804 der Royal Society die Hauptresultate seiner Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten vor [1]): er versprach den Gegenstand ausführlich in einem besonderen Werke zu behandeln, doch ist ein solches wohl nicht erschienen, wenigstens habe ich dasselbe nirgend erwähnt gefunden. Die Zusätze, welche Young einige Jahre später bekannt gemacht hat [2]), beziehen sich vorzugsweise auf

1) *An Essay on the Cohaesion of Fluids. Philosophical Transactions* 1805.

2) *Course of Lectures of natural Philosophy, Vol. II*, 1807, *Sect. X.*

Digitized by Google

Laplace's Arbeit, und sind für den Gegenstand selbst nicht so wichtig. Der erste Aufsatz ist aber so bedeutend, und enthält die Theorie der Capillarerscheinungen so vollständig, dafs in physikalischer Beziehung seitdem nur wenig Neues hinzugekommen ist.

Young nimmt an, dafs in der Oberfläche der Flüssigkeiten eine gewisse Spannung stattfindet, die in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche gleich grofs ist. Das Vorhandenseyn der Spannung weist er durch das Verhalten eines Oeltropfens nach, der auf dem Wasser schwimmt: er sagt aber nicht, wie die Annahme der Gleichmäfsigkeit dieser Spannung sich rechtfertigt. Poisson macht daher dieser Theorie den Vorwurf, dafs sie auf einer willkührlich angenommenen Hypothese beruhe. Der Vorwurf scheint allerdings gegründet; er trifft aber keineswegs Young allein, denn in allen späteren Untersuchungen wird in ähnlicher Weise die mögliche Verschiedenheit der Dichtigkeit, und sonach der Anziehung oder Spannung in der Oberfläche, auch nicht berücksichtigt. Aus den erwähnten Voraussetzungen leitet Young durch ein einfaches Raisonnement die Hauptbedingungsgleichung her, dafs nämlich an jeder Stelle der Oberfläche die Erhebung oder Senkung derselben der Summe zweier Brüche gleich sey, welche dieselbe Constante zum Zähler haben, und deren Nenner der gröfste und kleinste Krümmungshalbmesser des betrachteten Flächenelementes ist. Mit Benutzung dieser Gleichung werden verschiedene Modificationen der Erscheinung untersucht, und zwar grofsentheils dieselben, welche auch Laplace wählte.

Laplace hat in zwei Abhandlungen die Capillarattraction ausführlich behandelt [1]); er setzt eine gegenseitige Anziehung aller Theilchen, sowohl der Flüssigkeit, wie der umgebenden Wände voraus. Das Gesetz dieser Anziehung (*attraction moléculaire*) läfst sich nicht näher nachweisen, man weifs nur,

1) *Sur l'action capillaire: Supplément au X livre de la mécanique céleste* und *Supplément à la théorie de l'action capillaire:* in der *Mécanique Céleste, Vol. IV. Paris* 1805.

Digitized by Google

dafs es von der Bedingung abhängig ist, dafs der Wirkungskreis der Anziehung sich auf unmerklich kleine Abstände beschränkt. Durch verschiedene Betrachtungen wird gezeigt, wie in Folge dieser Eigenthümlichkeit der Molecularattraction alle inneren Theile der Flüssigkeit und eben so auch die Röhre selbst keinen Einfluſs auf die Erscheinung haben können, und die Ursache derselben allein in der Oberfläche der Flüssigkeit zu suchen sey, welche nach Maſsgabe der Benetzung der Röhrenwand sich neben derselben krümmt. In der Axe der cylindrischen Röhre fällt die Oberfläche, so weit sie ihre Wirksamkeit auf den mittleren Wasserfaden ausübt, mit einer Kugelfläche zusammen, und für diesen Punkt stellt sich am einfachsten die Relation zwischen der Erhebung der Flüssigkeit und der Krümmung heraus. Für jeden anderen Punkt der Oberfläche innerhalb der Röhre ist dagegen die Krümmung in verschiedenen Richtungen auch verschieden. Laplace weist nach, dafs die Anziehung der Oberfläche von doppelter Krümmung gleich sey dem arithmetischen Mittel aus den Anziehungen zweier Kugelflächen, von denen die eine mit dem gröfsten und die andere mit dem kleinsten Krümmungshalbmesser jener Oberfläche beschrieben ist. Hieraus ergiebt sich dieselbe Bedingungsgleichung für die Oberfläche, welche kurze Zeit vorher Thomas Young gefunden hatte. In derselben Weise, wie Young eine gleichmäfsige Spannung vorausgesetzt hatte, nahm auch Laplace eine gleichmäfsige Attraction in allen Theilen der Oberfläche an, so wie er überhaupt die Oberfläche nur als Theil der Flüssigkeit betrachtete, und für diese eine vollkommene Gleichmäfsigkeit zum Grunde legte. Von den cylindrischen Röhren geht Laplace zur Untersuchung derjenigen Curven über, welche die Oberfläche neben Planscheiben bildet: aufserdem wendet er die aufgefundenen Gesetze auf verschiedene andere Fälle an, und weist ihre Uebereinstimmung mit manchen Erfahrungen nach.

Wenn Laplaces Untersuchungen auch kein neues Licht über die Erscheinung verbreiteten, und im Gegentheil die Einführung der räthselhaften Molecularattraction statt des

Digitized by Google

klaren Begriffes der Cohäsion oder Festigkeit der Oberfläche sogar die bereits erlangte Einsicht in das Wesen der Erscheinung störte, so werden diese Abhandlungen doch immer ihren hohen Werth behalten, und als Muster gelten können, wie physikalische Erscheinungen durch ihre verschiedenen Modificationen mit dem strengen Calcul zu verfolgen sind.

Gaufs behandelte den Gegenstand unter einem etwas veränderten Gesichtspunkte [1]), er sagt: die von Laplace dargestellte Bedingungsgleichung sey an sich zur Bestimmung der Figur der Oberfläche nicht ausreichend; Letztere sey von dem Winkel abhängig, unter welchem sie sich an die Wand der Röhre oder des Gefäfses anschliefst. Diese Bedingung müsse daher der Rechnung zum Grunde gelegt, aber nicht später eingeführt werden. Von dem Princip der virtuellen Geschwindigkeit ausgehend, löst Gaufs hiernach die Aufgabe durch die Methoden der Variationsrechnung direct auf, und umgeht dadurch die vielfachen Integrationen zwischen bestimmten Gränzen, welche bei Laplace vorkommen, und welche, wie Gaufs mit Recht bemerkt, leicht mifsverstanden werden können. Die Resultate, zu welchen er gelangt, stimmen mit den früheren genau überein, da dieselben Hypothesen zum Grunde gelegt sind. Diese Hypothesen sind die Annahme der Molecularattraction, die nur in unmerklich kleinen Entfernungen wirksam ist, und die Gleichmäfsigkeit der Flüssigkeit in ihrer ganzen Ausdehnung mit Einschlufs der Oberfläche.

Sehr wichtig ist eine Untersuchung, welche Poisson ungefähr gleichzeitig anstellte, wodurch der Gesichtspunkt wieder demjenigen genähert würde, welchen Segner und Young gewählt hatten. Poisson wies nämlich nach, dafs bei Voraussetzung einer *gleichen* Molecularattraction in den einzelnen körperlichen Elementen der Oberfläche und im Innern der Flüssigkeit, die Capillarerscheinung sich in keiner wahrnehmbaren Gröfse darstellen könne. Man müsse

1) *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii, Sept.* 1829, in den *Comm. soc. scient., Gott., Vol. VII.*

Digitized by Google

also eine starke *Verdichtung* der Oberfläche annehmen, um die beobachtete Erscheinung zu erklären. In einer ausführlichen Abhandlung, worin er den Gegenstand auf's Neue vollständig behandelt [1]), entwickelt Poisson die Bedingungen, welchen genügt werden mufs, wenn verschiedene Flüssigkeiten über einander ruhen. Die stark verdichtete Oberfläche, deren Dichtigkeit in normaler Richtung sich sehr schnell verändert, erscheint hiernach als eine grofse Anzahl über einander liegender Schichten von verschiedenen Flüssigkeiten. Das Resultat der Untersuchung ist mit dem früher gefundenen übereinstimmend, wie dieses auch nicht anders seyn konnte, da Laplace und Gaufs keine bestimmte Dichtigkeit der Oberfläche zum Grunde gelegt hatten. Poisson deutet an, dafs die Dichtigkeit der Oberfläche in tangentialer Richtung verschieden seyn könne, er betrachtet diese Aenderung aber als so geringfügig, dafs in dem Ausdrucke für die tangentiale Attraction alle Glieder aufser dem ersten vernachlässigt werden dürfen. Das erste Glied ist indessen constant, und sonach ist auch diese Rechnung auf die Voraussetzung basirt, dafs die Attraction in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche unverändert dieselbe sey. Die Untersuchung erstreckt sich demnächst wieder auf vielfache Modificationen der Erscheinung.

Alle vorstehend erwähnten Untersuchungen, mit Ausnahme derjenigen von Clairaut, stimmen darin überein, dafs die Ursache der Capillarerscheinungen allein in der Oberfläche zu suchen sey, oder wenigstens, dafs deren Wirkung zur Erklärung des Phänomens schon genüge. Der überwiegende Einflufs der Oberfläche begründet sich aber theils dadurch, dafs die Wirkungen der inneren Theile der Flüssigkeit sich gegenseitig aufheben, theils aber auch durch die gröfsere Annäherung der einzelnen Theilchen in der Oberfläche, welche eine verstärkte Attraction bedingt.

1) *Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris* 1831.

Digitized by Google

Die zweite Hypothese, wonach die Attraction nur in unmerklich kleinen Entfernungen wirksam seyn soll, rechtfertigt sich vollständig, so weit sie sich durch Beobachtungen prüfen läfst. Zwei Tropfen Wasser, von denen der eine an einem Stabe hing und der andere auf einer Fläche lag, näherte ich einander mittelst einer Schraubenvorrichtung. Sie zeigten in der geringsten noch wahrnehmbaren Entfernung durchaus keine Einwirkung, und erst als der letzte hindurchfallende Lichtstrahl verschwunden war, und sie sich gewifs bis auf den hundertsten Theil einer Linie genähert hatten, flossen sie zusammen. Man kann also mit Sicherheit annehmen, dafs diese Einwirkung sich entweder auf die unmittelbare Berührung beschränkt, oder doch innerhalb derjenigen Gränzen bleibt, für welche der Berührungskreis mit der Curve zusammenfällt.

Wenn endlich noch die dritte Hypothese, dafs nämlich die Attraction in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche constant sey, vorläufig ohne weiteren Beweis eingeführt wird, so läfst sich die Beziehung zwischen dem verticalen Abstande irgend eines Punktes in der Oberfläche über oder unter dem allgemeinen Horizonte, und dem gröfsten und kleinsten *Krümmungshalbmesser* der untersuchten Stelle leicht herleiten.

Zuerst betrachte ich den Fall, dafs der umgebogene Rand der Oberfläche sich zur Seite einer *Ebene,* oder zwischen zwei Ebenen bildet, die jedoch entweder parallel sind, oder wenigstens in einer horizontalen Linie sich schneiden. Alsdann wird jeder verticale Querschnitt, der zugleich die Ebenen rechtwinklig trifft, und überdiefs von ihrem Ende hinreichend weit entfernt ist, die erzeugende Curve der gekrümmten Fläche darstellen.

Ein beliebiger Punkt *A* in dieser Curve werde von zwei anderen Punkten *B* und *C* derselben Curve, welche von ihm gleich weit entfernt sind, angezogen. Nach den vorstehenden Annahmen sind die Kräfte, welche beide Punkte ausüben, einander gleich, sie heben sich aber nicht auf, weil sie sich nicht genau entgegengesetzt sind. Der Punkt

Digitized by Google

A wird sonach durch B und C nach der Diagonale des Parallelogramms, oder wenn die Curve bis zu den gewählten Punkten mit dem Berührungskreise zusammenfällt, *normal* gegen die Curve, und zwar immer nach der concaven Seite gezogen werden. Nach welchem Gesetze aber auch die Anziehung erfolgen mag, so steht die Kraft, womit der Punkt A in normaler Richtung gezogen wird, zur Anziehung des Punktes B oder C in demselben Verhältnisse, wie der Abstand dieser Punkte von A sich zum Krümmungshalbmesser des Berührungskreises verhält. Dasselbe gilt für je zwei andere, von A gleich weit entfernte Punkte derselben Curve bis zur äufsersten Gränze dieser Attraction, und sonach wird der beliebig gewählte Punkt A durch die Einwirkung aller einzelnen Punkte in der erzeugenden Curve in normaler Richtung mit einer Kraft angezogen, welche dem Krümmungshalbmesser dieses Punktes der Curve oder ϱ umgekehrt proportional ist.

Der Punkt A wird indessen auch von den seitwärts gelegenen Punkten der Oberfläche afficirt. Man lege durch seine Normale eine beliebige andere Ebene, die mit der Ebene der erzeugenden Curve irgend einen Winkel φ bildet, so schneidet diese in der Nähe von A die Oberfläche in einem elliptischen Bogen, und zwar am Ende von dessen kleiner Axe. Der Krümmungshalbmesser dieses Bogens ist $\varrho \sec^2 \varphi$, also wieder ϱ proportional. Hiernach gilt für den schrägen Schnitt dasselbe, was für den ersten nachgewiesen wurde, und da man durch Veränderung des Winkels φ alle Punkte der Oberfläche umfassen kann, so weit sie auf A Attraction ausüben, so folgt hieraus, dafs die ganze Kraft, womit dieser Punkt normal, und zwar nach der concaven Seite hingezogen wird, dem Krümmungshalbmesser der Erzeugungscurve umgekehrt proportional ist.

Dieser Kraft wird das Gleichgewicht gehalten durch den Druck der an A hängenden oder darauf lastenden Flüssigkeit. Dieser wirkt wieder normal gegen die Oberfläche, und ist gleich dem Producte aus dem Flächenelemente in die verticale Höhe der drückenden Säule der Flüssigkeit,

Digitized by Google

wenn das Gewicht der Raumeinheit derselben als Einheit angenommen wird. Bezeichnet man sonach die Erhebung oder Senkung des untersuchten Punktes der Oberfläche über oder unter dem allgemeinen Horizonte mit y, so ergiebt sich, übereinstimmend mit den früheren Untersuchungen, für Oberflächen von einfacher Krümmung die Bedingungsgleichung:

$$y = \frac{m}{\varrho}.$$

Wenn die Oberfläche *doppelt gekrümmt* ist, so ist die Kraft, womit irgend ein Punkt in ihr durch die Attraction der rings umher liegenden Theilchen in normaler Richtung gezogen wird, gleich der Summe der Kräfte, womit zwei cylindrische Flächen auf ihn wirken, die jene Oberfläche in der Richtung der gröfsten und kleinsten Krümmung tangiren.

Es sey für einen beliebigen Punkt in der Oberfläche der kleinste Krümmungshalbmesser gleich ϱ und der gröfste gleich ϱ'. Durch die Normale dieses Punktes denke man eine Ebene gelegt, die mit der Ebene, in welcher die Krümmung von ϱ' liegt, den Winkel φ bildet. Es läfst sich leicht zeigen, dafs für jedes beliebige φ der gewählte Punkt von allen Punkten der gegebenen Oberfläche, die in diesem Schnitte liegen, in normaler Richtung eben so stark angezogen wird, wie von den entsprechenden Punkten in beiden cylindrischen Flächen. Für $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ ist dieses an sich klar, weil in diesen beiden Fällen jedesmal die eine cylindrische Fläche mit der gegebenen zusammenfällt, und die Wirkung der anderen verschwindet.

Man denke ein tangirendes Ellipsoïd, das durch Rotation um die grofse Axe gebildet ist, an die Oberfläche so gelegt, dafs die Normale jenes Punktes ihren Mittelpunkt trifft, und die gröfste und kleinste Krümmung der Oberfläche mit den Schnitten durch die Hauptaxen des Ellipsoïds zusammenfällt. Alsdann wird die halbe grofse Axe des Ellipsoïds gleich $\sqrt{\varrho\varrho'}$ und die halbe kleine Axe gleich ϱ seyn. Die unter dem Winkel φ gezogene Ebene schneidet das Ellipsoïd in einer Ellipse, deren halbe kleine Axe wieder ϱ ist, während ihre halbe grofse Axe

Digitized by Google

$$= \frac{\varrho \sqrt{\varrho \varrho'}}{\sqrt{(\varrho \varrho' \sin \varphi^2 + \varrho \varrho \cos \varphi^2)}}$$

ist. Der Krümmungshalbmesser dieser Ellipse in dem untersuchten Punkte ist daher:

$$= \frac{\varrho \varrho'}{\varrho' \sin \varphi^2 + \varrho \cos \varphi^2}$$

und folglich die Kraft, womit der Punkt normal angezogen wird:

$$= \varkappa \frac{\varrho' \sin \varphi^2 + \varrho \cos \varphi^2}{\varrho \varrho'},$$

wobei $\varkappa$ die Constante bedeutet, die sich auf den einzelnen Schnitt bezieht.

Derselbe Schnitt trifft auch beide cylindrische Flächen, und bildet dabei gleichfalls elliptische Bögen. In derjenigen Fläche, welche zur grofsen Axe des Ellipsoïds parallel liegt, gehört der Bogen zu einer Ellipse, deren halbe grofse Axe $= \frac{\varrho}{\sin \varphi}$ und deren halbe kleine Axe $= \varrho$ ist. Der Krümmungshalbmesser in der untersuchten Stelle ist daher $\frac{\varrho}{\sin \varphi^2}$, und sonach die Kraft, womit der Punkt normal gezogen wird:

$$= \varkappa \frac{\sin \varphi^2}{\varrho}.$$

In der anderen cylindrischen Fläche, deren Krümmungshalbmesser im Berührungspunkte gleich ϱ' ist, sind die beiden halben Axen des elliptischen Bogens $\frac{\varrho}{\cos \varphi}$ und ϱ'. Der Krümmungshalbmesser ist also hier gleich $\frac{\varrho'}{\cos \varphi^2}$ und die Anziehung des Bogens in normaler Richtung:

$$= \varkappa \frac{\cos \varphi^2}{\varrho'}.$$

Die Anziehung der beiden Bögen ergiebt sich also wieder wie früher:

$$= \varkappa \frac{\varrho' \sin \varphi^2 + \varrho \cos \varphi^2}{\varrho \varrho'}.$$

In sofern nun für jeden beliebigen Schnitt durch die Normale der gewählte Punkt von der doppelt gekrümmten oder

Digitized by Google

der ellipsoïdischen Oberfläche eben so stark in normaler Richtung gezogen wird, wie von den Punkten in den beiden Berührungsflächen von einfacher Krümmung, so ist auch für alle Schnitte die Gesammtwirkung der ersten derjenigen der beiden letzten gleich. Diese Wirkung hält aber wieder dem Drucke der Flüssigkeit das Gleichgewicht, woher:

$$y = m\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right).$$

Diese Bedingungsgleichung läfst sich noch auf anderem Wege darstellen, und zwar scheint dieser unter allen der directeste und einfachste zu seyn. Wenn man nämlich eine gewisse *Spannung* in der Oberfläche annimmt, die man vorläufig als verschieden für verschiedene Stellen ansehen mag, und die Kräfte untersucht, die nach den bekannten Gesetzen des Druckes der Flüssigkeit auf die Oberfläche einwirken, so ergiebt sich nicht nur sehr leicht die eben hergeleitete Bedingungsgleichung, sondern es zeigt sich auch, dafs die Spannung in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche gleich grofs ist, und man erlangt noch den wichtigen Vortheil, dafs die Constante m sich unter einem ganz bestimmten Begriffe darstellt.

Es entsteht dabei die Frage, ob man in der Oberfläche der Flüssigkeit eine solche Spannung, wie in einer belasteten, Kette, annehmen darf. Ein wesentlicher Unterschied findet ohne Zweifel in sofern statt, als die Oberfläche der Flüssigkeit keine bestimmte Ausdehnung hat, und sich vielmehr ohne Vermehrung oder Verminderung der Spannung vergröfsern und verkleinern läfst, indem andere Theilchen aus dem Inneren in sie hineintreten, oder aber Theilchen aus ihr in die innere Masse zurücksinken. Elasticität darf man sonach der Oberfläche der Flüssigkeit gewifs nicht beilegen. Noch viel weniger kann man dieselbe als einen festen Körper von sehr geringer Dicke ansehen, weil ihre Theilchen sich willkührlich verschieben und durch andere ersetzen lassen, und nachdem sie aus einander gerissen sind, bei eintretender Berührung wieder eben so fest, wie früher, an einander haften.

Digitized by Google

Wie eigenthümlich indessen das Verhalten der Oberfläche einer Flüssigkeit, besonders während der Bewegung, auch immer seyn mag, so kann man doch bei Untersuchung des *Gleichgewichts* die Kraft, womit die Theilchen an einander haften, oder sich gegenseitig anziehen, in derselben Weise messen, wie dieses bei festen Körpern üblich ist. Die Wirkung dieser Kraft wird sich, so lange das Gleichgewicht besteht, für jeden beliebigen Punkt der Oberfläche und in jeder beliebigen Richtung mit dem Zuge vergleichen lassen, den ein Seil ausübt, welches in derselben Richtung gespannt ist. Die Einführung des Begriffes der Spannung soll daher nicht sowohl die Kraft erklären, als vielmehr das Maafs ihrer Wirkung bezeichnen.

Laplace bemerkt [1]) gewifs sehr richtig, dafs durch ähnliche Voraussetzungen die Capillarerscheinung nicht vollständig erklärt werde, man müsse vielmehr noch eine andere Kraft annehmen, von der die Benetzung der Wand abhängt. Diese letzte Kraft zieht entweder die Oberfläche der Flüssigkeit an der Wand herauf, oder sie läfst sie stumpf dagegen stofsen, oder aber wenn sie gleich Null ist, so findet die Berührung beider gar nicht statt. Bei gleicher gegenseitiger Attraction der Theilchen der Oberfläche kann hiernach die Erscheinung ganz verschieden ausfallen: bei vollständiger Benetzung der Wand wird die Flüssigkeit am stärksten heraufgezogen, im entgegengesetzten Falle eben so tief herabgedrückt, und sie kann unter Umständen alle zwischenliegenden Höhen erreichen. Man mufs also den Grad der Benetzung kennen, bevor man aus der gegebenen Cohäsion oder Spannung der Oberfläche die Capillarerscheinung herzuleiten im Stande ist.

Um beide Theile der Erscheinung, nämlich die Benetzung der Wand und die Krümmung der Oberfläche auf ein gemeinschaftliches Princip zurückzuführen, nahm Laplace die *Molecularattraction* an. Der Begriff derselben ist sehr dunkel: aus ihren Wirkungen schliefst man ganz sicher auf ihr Da-

1) *Supplément à la théorie de l'action capillaire, p.* 71.

Digitized by Google

Daseyn, aber weiter weifs man nichts Positives von ihr. In dem geringsten, noch wahrnehmbaren Abstande giebt sie sich nicht mehr zu erkennen, und das Gesetz ihrer Wirksamkeit ist ganz unbekannt. Den analytischen Untersuchungen liegt in Betreff ihrer nur die Bedingung zum Grunde, dafs die Wirkung sich auf unendlich kleine Abstände beschränkt [1]). Poisson erklärt sie etwas näher [2]) und bezeichnet ihre Abhängigkeit von der Wärme; aber auch hierdurch wird die Erscheinung der verschiedenartigen Benetzung nicht aufgeklärt. Wenn man z. B. ein Stückchen Messingblech in die Mitte einer Form stellt, nachdem man dasselbe auf beiden Seiten möglichst gereinigt und die eine Seite mit Salmiak eingerieben hat, so benetzt das eingegossene geschmolzene Zinn nur diese Seite, und krümmt sich hier aufwärts, während an der anderen Seite die Benetzung nicht stattfindet, und der Rand abwärts gekehrt ist. Alle Umstände, welche die vorstehenden Erklärungen berühren, sind auf beiden Seiten dieselben. Die Verschiedenheit der Erscheinung ist daher durch das zum Grunde gelegte Gesetz für die Molecularattraction nicht aufgeklärt. Man kann freilich sagen, dafs die unmittelbare Berührung der Metalltheilchen nur erfolgt, wenn die Oxydation verhindert wird, aber um den Grad der Benetzung oder die Gröfse des Winkels a priori zu bestimmen, unter welchem eine gegebene Flüssigkeit an eine gegebene Wand sich anschliefst, gehört ohne

1) Laplace bezeichnet dieses Gesetz durch die Worte: *Cette attraction n'est sensible qu'à des distances insensibles.*

2) *Nouvelle théorie de l'action capillaire, p. 267. — Toutes les parties de la matière sont soumises à deux sortes d'actions mutuelles. L'une de ces forces est attractive ..... et produit la pésanteur universelle et tous les phénoménes qui sont du ressort de la mécanique céleste. L'autre est en partie attractive et en partie répulsive: elle dépend de la nature des molécules et de leur quantité de calorique. On attribue la partie attractive à la matiére pondérable et la partie répulsive au calorique; et en effet celle-ci change d'intensité quoique le poids des molécules n'est pas changé. L'excés de l'une sur l'autre est ce qu'on appelle proprement force moléculaire.*

Digitized by Google

Zweifel eine viel genauere Kenntnifs der Gesetze dieser Kraft. Diefs eingeführte Gesetz bezeichnet für den Zustand des Gleichgewichts, wie es scheint, nichts anderes, als die Cohäsion oder Spannung eines festen Körpers: es gestattet wenigstens keine anderen Folgerungen, als diejenigen, zu welchen man unter Voraussetzung der Spannung gleichfalls gelangt, und man hat im letzten Falle den grofsen Vortheil, dafs man nur bekannte und klare Begriffe einführen darf.

Ich mufs indessen darauf aufmerksam machen, dafs die Spannung in einem Seile oder einer biegsamen festen Fläche einen auffallenden Unterschied gegen die Spannung der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt. In jener kann nämlich die Spannung weit unter der äufsersten Gränze bleiben, wobei das Zerreifsen erfolgt: in dieser steigert sie sich aber in Folge der Beweglichkeit der Theilchen, die sich immer möglichst geschlossen neben einander reihen, jedesmal bis zum Maximum, oder die Ausdehnung der Oberfläche reducirt sich immer auf das Minimum, so weit dieses mit Rücksicht auf den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit geschehen kann. Aus diesem Grunde nimmt der Quecksilbertropfen sehr nahe die Kugelgestalt an, und neben einer benetzten Wand erhebt sich die Flüssigkeit so hoch, als ihre Cohäsion es irgend gestattet, weil nur in diesem Falle die ganze Oberfläche mit Einschlufs der an der Wand haftenden Schicht ein Minimum wird. Sehr auffallend giebt sich dieses noch in einer anderen, weniger bekannten Erscheinung zu erkennen.

Wenn nämlich durch eine dünne Glasröhre, deren unteres Ende frei herabhängt, Wasser hindurchfliefst, während die Röhre von aufsen benetzt ist, so scheint der Tropfen, der sich hier bildet, vor dem Abfallen jedesmal aufwärts zu springen. Am stärksten zeigt sich dieses, wenn etwa zwei Tropfen in jeder Secunde sich lösen. Vermindert man aber den Zufluſs, so läfst sich die Erscheinung genauer verfolgen. Das zuerst hindurchfliefsende Wasser bildet anscheinend ein Kugelsegment, welches vom scharfen Rande

Digitized by Google

der Röhre begränzt wird: hier sammelt sich das Wasser so lange, bis die Pfeilhöhe der sphärischen Fläche etwa dem halben Radius der Röhre gleich kommt. Das ferner hinzutretende Wasser bleibt nicht mehr an der Basis der Röhre hängen, sondern zieht sich neben dem scharfen Rande vorbei *aufwärts* an die benetzte Röhrenwand. So bildet sich nach und nach der kugelförmige Tropfen aus, der den unteren Theil der Röhre so umschliefst, dafs deren scharfe Kante aus der Kugelfläche hervortritt. Sobald aber diese Kante bei zunehmender Gröfse des Tropfens überdeckt wird, so sinkt der Tropfen herab, und hängt wieder an der Basis der Röhre, bis er bei fernerer Zunahme seines Gewichts endlich abreifst. Die ganze Erscheinung läfst sich nur durch eine starke Spannung in der Oberfläche erklären. Die Oberfläche hat das Bestreben, sich auf das Minimum zu reduciren, und diese Tendenz ist bei geringer Druckhöhe des angesammelten Wassers so überwiegend, dafs sie das Wasser sogar sehr auffallend aufwärts drückt.

Ich werde am Schlusse dieser Untersuchung zeigen, dafs die Gröfse des abfallenden Tropfens beim Wasser wieder allein von der Spannung oder der Festigkeit der Oberfläche abhängt, und dafs der hieraus hergeleitete Werth der Spannung mit demjenigen übereinstimmt, den die eigentlichen Capillarerscheinungen ergeben.

Unter dem angedeuteten Gesichtspunkte stellt sich die erzeugende Curve der Oberfläche als eine Art von Kettenlinie dar. Ich beschränke die folgende Untersuchung allein auf diejenigen Fälle, welche ich durch Beobachtungen verfolgt habe: also auf Oberflächen von einfacher Krümmung, oder solche, die sich in einer senkrecht gestellten cylindrischen Röhre bilden, die also durch Drehung der erzeugenden Curven um verticale Axen entstanden sind.

Zwei Ebenen seyen symmetrisch gegen den Horizont geneigt und schneiden sich in einer horizontalen Linie. Alle senkrechten Querschnitte, welche zugleich diese Scheiben normal treffen und von deren Enden weit genug entfernt sind, werden alsdann in der Oberfläche gleiche Curven bil-

Digitized by Google

den. Es mögen zwei solche Schnitte in einem Abstande, welcher der Maafseinheit gleich ist, gezogen seyn, so begränzen sie einen schmalen Streifen der Oberfläche von einfacher Krümmung. Es sollen die Bedingungen des Gleichgewichts für diesen aufgesucht werden. Es ist aber klar, dafs man die Einwirkung der angränzenden ähnlichen Streifen nicht weiter berücksichtigen darf, da bei der vollkommenen Congruenz und parallelen Lage aller dieser Streifen eine Uebertragung nicht stattfinden kann, und jeder einzelne für sich das Gleichgewicht darstellen mufs.

Die erzeugende Curve ist symmetrisch, und ihre Axe liegt in der lothrechten Mittellinie zwischen beiden Scheiben. Den Abstand eines beliebigen Punktes A in der Curve von dieser Axe nenne ich x, und seine Niveaudifferenz gegen den allgemeinen Horizont, in welchem kein Druck stattfindet, sey y. Die Neigung des Bogens an dieser Stelle gegen den Horizont sey α; alsdann wird, nach dem hydrostatischen Grundsatze, auch der Druck der Flüssigkeit auf den entsprechenden Theil des Streifens unter dem Winkel α gegen das Loth gerichtet seyn. Wenn s die Länge des Bogens zwischen dem Scheitel und dem Punkte A bedeutet, so ist der hydrostatische Druck der Flüssigkeit gegen ds gleich $y\,ds$ oder gleich $\varkappa y\,ds$, wenn $\varkappa$ das Gewicht der Raumeinheit der Flüssigkeit bezeichnet. Endlich sey S die Spannung des Streifens in A, und T dieselbe im Scheitel der Curve.

Indem nun die sämmtlichen horizontalen, und eben so auch die verticalen Kräfte, welche vom Drucke der Flüssigkeit auf die ganze Länge s des Streifens und aus den Spannungen an dessen beiden Enden herrühren, im Gleichgewichte seyn müssen, so ergeben sich die beiden Bedingungen:

$$T = S\cos\alpha + \varkappa \int \sin\alpha \,.\, y\,ds$$

und:

$$0 = S\sin\alpha + \varkappa \int \cos\alpha \,.\, y\,ds.$$

Es ist aber $\sin\alpha = \frac{dy}{ds}$ und $\cos\alpha = \frac{dx}{ds}$, daher verwandeln sich diese Gleichungen in:

Digitized by Google

$$S\cos\alpha = T - \varkappa \int x\,dy$$

und:
$$S\sin\alpha = \varkappa \int y\,dx,$$

differenziirt man diese beiden Gleichungen, um das Integralzeichen zu entfernen, und multiplicirt die erste mit $\cos\alpha$ und die zweite mit $\sin\alpha$, wofür aber auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens die Differentialwerthe eingeführt werden, so folgt:

$$\cos\alpha^2\,dS - S\sin\alpha\cos\alpha\,d\alpha = -\varkappa\frac{y\,dx\,dy}{ds}$$

und:
$$\sin\alpha^2\,dS + S\sin\alpha\cos\alpha\,d\alpha = \varkappa\frac{y\,dx\,dy}{ds},$$

durch Summirung beider erhält man:

$$dS = 0,$$

die Spannung oder S ist also in der ganzen Ausdehnung des Streifens constant, oder gleich T.

Die zweite der obigen Gleichungen:

$$S\sin\alpha = \varkappa \int y\,dx$$

verwandelt sich hiernach in:

$$T\frac{dy}{\sqrt{(dx^2+dy^2)}} = \varkappa \int y\,dx,$$

differenziirt man dieselbe, so folgt unmittelbar:

$$\varkappa y = T\frac{dx\,d^2y}{(dx^2+dy^2)^{\frac{3}{2}}}$$

oder:
$$y = \frac{T}{\varkappa}\cdot\frac{1}{\varrho},$$

wenn ϱ wieder den Krümmungshalbmesser bedeutet.

Man gelangt also auf diesem Wege genau zu derselben Bedingungsgleichung, welche sich aus der Annahme von Attractionskräften in der Oberfläche ergab. Die oben mit m bezeichnete Constante ist aber nichts anderes, als die Spannung oder die Festigkeit des Streifens von der Breite Eins, dividirt durch das Gewicht der Raumeinheit der Flüssigkeit.

Auch für die Oberfläche, welche sich in der lothrecht aufgestellten cylindrischen Röhre bildet, läfst sich in ähnlicher Weise die Beziehung zum gröfsten und kleinsten Krümmungshalbmesser leicht nachweisen. Diese Oberfläche ist durch Rotation der erzeugenden Curve um die Axe der Röhre gebildet. Man darf dabei aber nicht mehr einen einzelnen schmalen Streifen für sich untersuchen, weil der-

Digitized by Google

selbe in Folge der doppelten Krümmung der Fläche von beiden Seiten her Spannungen erleidet, die sich nicht gegenseitig aufheben, und sonach für ihn allein kein Gleichgewicht stattfindet.

Man lege durch die Axe der Röhre eine Ebene: diese wird die Oberfläche in zwei gleiche Theile trennen. Für den einen Theil sollen die Bedingungen des Gleichgewichts aufgesucht werden, welche sowohl in Bezug auf die verticalen Kräfte, als auf die horizontalen, und zwar senkrecht gegen die angenommene Schnittebene, stattfinden müssen. Durch einen beliebigen Punkt A in der Oberfläche, dessen Abstand von der Röhrenaxe gleich x, und dessen Höhe über oder unter dem allgemeinen Horizonte (wo nämlich kein Druck stattfindet) gleich y ist, lege man eine horizontale Ebene, die also die Oberfläche in einem Kreise vom Radius x schneidet. Die Neigung der Oberfläche in diesem Kreise gegen den Horizont sey α, und S ihre Spannung für die Breite Eins. Man lege ferner durch die Röhrenaxe und den Punkt A eine Ebene, welche mit der ersten Verticalebene den Winkel φ bildet; die Länge des Bogens der erzeugenden Curve von der Axe bis zum Punkte A sey wieder s und $\varkappa$ das Gewicht der Raumeinheit der Flüssigkeit. Alsdann ist das Flächenelement gleich $x\,d\varphi\,.\,ds$ und der Druck der Flüssigkeit gegen dasselbe gleich $\varkappa x y\,d\varphi\,ds$. Dagegen ist das Element der Spannung der Oberfläche im Umfange des erwähnten Kreises gleich $Sx\,d\varphi$, und das Element der Spannung in dem Durchschnitte der Oberfläche mit der ersten Verticalebene gleich $S\,dx$.

Es ergeben sich hiernach die verschiedenen Kräfte, welche auf die halbe Oberfläche, und zwar in der Ausdehnung bis zu dem Kreise vom Radius x wirken, in folgender Art:

	Element der Kraft.	Ganze Kraft, von $\varphi=0$ bis $\varphi=\pi$.
1) der Druck der Flüssigkeit in verticaler Richtung . .	$\varkappa x y \cos\varphi\,d\varphi\,ds$	$\varkappa\pi\int x y \cos\alpha\,ds$
2 derselbe in horizontaler Richtung	$\varkappa x y \sin\alpha \sin\varphi\,d\varphi\,ds$	$2\varkappa\int x y \sin\alpha\,ds$
3) die Spannung im Umfange in verticaler Richtung . .	$Sx \sin\alpha\,d\varphi$	$\pi Sx \sin\alpha$

Digitized by Google

	Element der Kraft.	Ganze Kraft, von $\varphi=0$ bis $\varphi=\pi$.
4) in horizontaler Richtung	$S x \cos\alpha \sin\varphi\, d\varphi$	$2 S x \cos\alpha$
5) die horizontale Spannung in der ersten Verticalebene	$S\, ds$	$2 \int S\, ds$

die Bedingungen des Gleichgewichts sind daher:

$$S x \cos\alpha = \int S\, ds - \varkappa \int x y \sin\alpha\, ds$$
$$S x \sin\alpha = \varkappa \int x y \cos\alpha\, ds.$$

Man differenziire wieder beide Gleichungen, und zwar in Bezug auf x, α und S, sodann multiplicire man die erste Gleichung mit $\cos\alpha$, die zweite mit $\sin\alpha$, und summire beide. Man findet alsdann:

$$x\, dS + S\, dx = S \cos\alpha\, ds,$$

aber:

$$\cos\alpha = \frac{dx}{ds},$$

daher:

$$x\, dS = 0,$$

folglich:

$$dS = 0,$$

oder die Spannung ist in der ganzen Ausdehnung der Fläche constant; ich bezeichne sie daher wieder mit T.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs diese Unveränderlichkeit der Spannung nicht von einer bestimmten Gröfse des Drucks herrührt, sondern schon aus der normalen Richtung desselben gegen die Oberfläche hervorgeht. Wenn alle Elemente der Fläche nur normalen Pressungen ausgesetzt sind, so kann in keinem Punkte eine Aenderung der Spannung eintreten, weil jede einzelne Pressung rings um sich einen ganz gleichen Einflufs ausübt, und eine gleiche Aenderung der Spannung bedingt.

Die zweite Gleichung wird, wenn man T für S einführt:

$$T x \sin\alpha = \varkappa \int x y \cos\alpha\, ds,$$

oder:

$$T \frac{x\, dy}{\sqrt{(dx^2+dy^2)}} = \varkappa \int x y\, dx;$$

differenziirt man diesen Ausdruck, und ordnet ihn gehörig, so folgt:

$$y = \frac{T}{\varkappa}\left[\frac{dx\, d^2y}{(dx^2+dy^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{dy}{x\sqrt{(dx^2+dy^2)}}\right].$$

Digitized by Google

Das erste Glied in der Parenthese ist offenbar gleich $\frac{1}{\varrho}$ wenn ϱ wieder den Krümmungshalbmesser der erzeugenden Curve bedeutet; das zweite ist Eins, dividirt durch die Normale von derselben Curve bis zur Röhrenaxe gezogen. Es ist leicht zu übersehen, dafs diese Normale der gröfste und ϱ der kleinste Krümmungshalbmesser der untersuchten Stelle der Oberfläche ist. Man hat daher wieder:

$$y = \frac{T}{\varkappa}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right).$$

Ich gehe nunmehr zur Vergleichung der aufgefundenen Gesetze mit den Resultaten der Beobachtungen über. Man hat bisher vorzugsweise enge Glasröhren bei den Capillarerscheinungen benutzt; in denselben läfst sich jedoch die Erhebung der Oberfläche mit keiner grofsen Schärfe messen, und überdiefs ist die genaue Ermittlung der Röhrenweite gleichfalls sehr schwierig. Dazu kommt noch, dafs man bei engen Röhren nicht sicher beurtheilen kann, ob die Benetzung vollständig sey, woher man selbst bei möglichst vorsichtigem und gleichmäfsigem Verfahren dennoch fortwährend auffallende Differenzen findet, die sehr häufig eine Linie und oft noch mehr betragen.

Dagegen läfst sich die Höhe einer Oberfläche, die man vollständig übersehen kann, sehr sicher messen, wenn man sie mit einer Stahlspitze in Berührung bringt. So lange die Berührung noch nicht erfolgt, bleibt auch das Spiegelbild unverzerrt. Bei der geringsten Einsenkung der Spitze bemerkt man aber sogleich die veränderte Spiegelung. Noch bequemer und nicht minder genau wird die Beobachtung, wenn man die Stahlspitze zuerst in die Flüssigkeit eintauchen läfst, und sie dadurch benetzt; senkt man sie alsdann von Neuem langsam herab, so bildet sich bei der Berührung momentan die sehr auffallende Erhebung des Randes.

Die Stahlspitze, die ich benutzte, war mittelst eines biegsamen Drahtes an der oberen Basis eines sorgfältig abgedrehten Cylinders von Messing befestigt; dieser Cylinder

Digitized by Google

liefs sich leicht und ohne Spielraum in zwei entsprechenden Futtern vertical auf- und abschieben, und konnte durch eine Schraube, auf der er aufstand, sanft gehoben und gesenkt werden. Um eine Drehung zu vermeiden, war er der Länge nach mit einem Schlitze versehen, in welchen die Spitze einer Seitenschraube im unteren Futter eingreift. An dem Cylinder befand sich noch ein feiner Maafsstab, der sich vor einer Platte bewegte, die am Gestelle des Apparats befestigt war. Eine davor angebrachte Lupe diente zur Ablesung. Die Höhe der zu messenden Oberfläche konnte auf diese Weise bis auf den hundertsten Theil der Pariser Linie gemessen werden. Die Uebereinstimmung der nach einander angestellten Messungen zeigte, dafs die Genauigkeit bis zu dieser Gränze wirklich erreicht wurde.

Es kam demnächst darauf an, diesen Apparat, dessen ich mich schon sonst bei hydraulischen Versuchen bedient hatte, so zu benutzen, dafs, ohne Aenderung seiner Stellung, damit eben sowohl der gehobene Wasserspiegel, als auch der allgemeine Horizont gemessen werden konnte. Diese Bedingung erfüllte ich dadurch, dafs ich die Seitenwand, an welcher die Erhebung der Oberfläche beobachtet werden sollte, um eine verticale Axe drehte, so dafs sie der Stahlspitze genähert oder davon entfernt werden konnte. In einem Kästchen von Messing, mit ebenem Boden, der jedesmal horizontal gestellt wurde, stand diese Wand. Sie ruhte auf zwei Fufsschrauben, und liefs sich um einen Zapfen an der einen Seite drehen. An dieser Wand war noch die Vorrichtung angebracht, dafs man andere Scheiben daran befestigen, und sonach auch die Erhebung des Wassers zwischen zwei parallelen Scheiben beobachten konnte. Die Wand wurde immer so gestellt, dafs der zu untersuchende Punkt des gekrümmten Randes der Oberfläche sich genau unter der Stahlspitze befand, und diese traf wieder die horizontale Oberfläche der Flüssigkeit, sobald die Wand zurückgeschoben wurde. Bei Verstellung der Wand trat aber keine Veränderung im Stande der Flüssigkeit ein, indem die Wand mit allem Zubehör

Digitized by Google

sich nur horizontal bewegte, und folglich immer derselbe Theil von ihr unter Wasser blieb. An der Wand liefs sich endlich noch ein Zeiger befestigen, der sich über einem Gradbogen bewegte, und zur Bestimmung der jedesmaligen Entfernung der Stahlspitze von der Wand diente.

bei allen Beobachtungen habe ich mich bemüht, eine möglichst vollständige Benetzung der Scheiben und überhaupt der Wände eintreten zu lassen, weil sonst die Resultate ganz vom Zufalle abhängig sind, und jede Uebereinstimmung aufhört. Die Benetzung von Holz-, Glas- und Thonschiefer-Scheiben mit Wasser bot keine Schwierigkeit. Auch an Messingscheiben haftete das Wasser, wenn sie vorher etwa eine Stunde lang unter Wasser gelegen hatten.

In dem erwähnten Kästchen, welches bis zum Rande, und sogar etwa eine Linie darüber mit der Flüssigkeit angefüllt werden konnte, bildete sich längs der Scheibe, oder auch zwischen zweien an der beweglichen Wand befestigten Scheiben eine ganz regelmäfsige und spiegelnde hohle Fläche, deren Erhebung in jedem beliebigen Abstande mittelst der Stahlspitze scharf gemessen werden konnte. Diese spiegelnde Fläche krümmte sich aber jedesmal in der Art, dafs sie in die Ebene der Scheibe überging. Auch Laplace sagt, dafs der Neigungswinkel, unter welchem die Wasserfläche gegen eine Glasscheibe tritt, gleich Null sey, und Poisson nimmt mit Recht an, dafs dieses überall geschieht, wo die Benetzung vollständig ist. Es kann in der That auch nicht anders seyn; denn wenn die Oberfläche der Flüssigkeit nicht durch eine sanfte Krümmung in die der Scheibe übergehen sollte, während sie sich auf der letzten vermöge der Benetzung noch fortsetzt, so würde eine scharfe Kante entstehen, die einem unendlich kleinen Krümmungshalbmesser entspräche. Ein solcher würde aber nach der obigen Entwicklung einen unendlich grofsen Druck auf diesen Theil der Oberfläche zur Folge haben, und sonach die vorstehende Kante sogleich herausziehen.

Um in dieser Beziehung auch andere Flüssigkeiten zu prüfen, gofs ich geschmolzenes Zinn gegen eine aufrecht-

Digitized by Google

stehende verzinnte Blechscheibe, und drehte, nachdem Alles erkaltet war und ich die Oberfläche durch einen starken Ueberzug von Siegellack gegen Beschädigungen gesichert hatte, den Gufs in der Art ab, dafs ein normaler Querschnitt dargestellt wurde, und die Krümmung genau untersucht werden konnte. Es zeigte sich jedesmal, dafs die Oberfläche in die Ebene der Wand überging. Wenn dagegen die Blechscheibe nicht verzinnt war, so erfolgte keine Benetzung, und die Oberfläche des geschmolzenen Zinns krümmte sich in ähnlicher Weise abwärts, so dafs sie wieder ungefähr von der Ebene der Wand tangirt wurde. Die letzte Erscheinung gab sich aber nie mit derselben Deutlichkeit, wie die erste, zu erkennen, und häufig trat sogar die Oberfläche des Zinns sehr stumpf gegen das Blech. Es wäre daher möglich, dafs in diesem Falle, eben so wie in den Barometerröhren die Benetzung nie ganz aufhört, und in Folge zufälliger Umstände bald in gröfserem, bald in geringerem Grade jedesmal eintritt. Mit dem beschriebenen Apparate untersuchte ich zuerst das Ansteigen der Oberfläche des Wassers an einer einzelnen vertical stehenden Planscheibe. Die Gleichung der erzeugenden Curve läfst sich für diesen Fall ohne Schwierigkeit aus der obigen allgemeinen Gleichung herleiten.

y bezeichnet die Höhe eines Punktes über oder unter dem allgemeinen Horizonte, in welchem kein Druck stattfindet, x seinen Abstand von der verticalen Wand, ϱ den Krümmungshalbmesser für diesen Punkt, und α die Neigung der daselbst gezogenen Tangente gegen den Horizont:

$$y - \frac{m}{\varrho}$$

$$dy = -\frac{m\,d\varrho}{\varrho^2} = \varrho \sin\alpha\, d\alpha,$$

oder:

$$m\frac{d\varrho}{\varrho} = \sin\alpha\, d\alpha,$$

folglich:

$$\frac{m}{2\varrho^2} = -\cos\alpha + C.$$

Digitized by Google

An der Stelle, wo die Oberfläche horizontal oder $\alpha = 0$ ist, wird ϱ unendlich grofs, daher:

$$C = +1,$$

daraus ergiebt sich:

$$\frac{m}{2\varrho^2} = 1 - \cos\alpha$$

oder:

$$\frac{\sqrt{m}}{2\varrho} = \frac{y}{2\sqrt{m}} = \frac{y}{H\sqrt{2}} = \sin\tfrac{1}{2}\alpha.$$

Für den höchsten Punkt der Curve, der also in der Wand liegt, ist nach der obigen Bemerkung $\alpha = \frac{1}{2}\pi$. Das zu diesem Punkte gehörige y sey $= H$, alsdann findet man:

$$H = \sqrt{2}m \text{ oder } m = \tfrac{1}{2}H^2.$$

Der Krümmungshalbmesser r dieses Punktes ist:

$$r = \sqrt{\frac{m}{2}} = \tfrac{1}{2}H.$$

Endlich folgt hieraus noch:

$$\cos\alpha = 1 - \frac{y^2}{H^2}.$$

Um die Gleichung für x zu entwickeln, führe man in dem Ausdrucke:

$$dx = -\cot g\,\alpha . dy$$

statt der Cotangente den Cosinus ein, und schreibe für diesen den eben angegebenen Werth von $\cos\alpha$. Man findet alsdann durch Integration dieser Gleichung:

$$x = \frac{H}{\sqrt{2}} \log \frac{H\sqrt{2} + \sqrt{(2H^2 - y^2)}}{(1+\sqrt{2})y} - \sqrt{(2H^2 - y^2)} + H.$$

Für $y = 0$ wird x unendlich grofs; die Curve nähert sich daher nur asymptotisch der Horizontalen.

Die Beobachtungen, welche zur Vergleichung dieser Formel mit der wirklichen Gestalt der Curve dienen sollten, wurden mit Brunnenwasser und an einer plan abgedrehten und matt geschliffenen Messingscheibe angestellt. In Bezug auf die später zu erwähnenden Veränderungen, welche die Oberfläche des Wassers erfährt, bemerke ich noch, dafs das Wasser etwa eine Stunde im Kasten gestanden hatte, bevor Alles zu den Messungen vorbereitet war.

Ueber die Ausführung der Messungen ist noch zu erwähnen, dafs ich nach gehöriger Berichtigung und vertica-

Digitized by Google

ler Aufstellung des ganzen Apparats zuerst die Höhe des allgemeinen Horizontes bestimmte, indem ich die Scheibe etwa einen Zoll von der Stahlspitze entfernte. Die Stahlspitze war vorher ein wenig seitwärts gebogen, so dafs ihre konische Seitenfläche mit der Scheibe in Berührung gebracht werden konnte. Auch die Dicke der Spitze war mit der Lupe untersucht, und gleich 0,025 Linien gefunden worden. Diese Bestimmung mufste bei Ermittlung der Abstände oder der Werthe von x berücksichtigt werden, weil der Nullpunkt der x sich nicht unmittelbar messen, sondern nur dadurch auffinden liefs, dafs ich die Scheibe so weit vorrückte, bis sie die konische Oberfläche der Nadelspitze berührte.

Die gröfste Schwierigkeit bestand darin, die Erhebung der Oberfläche unmittelbar an der Scheibe zu messen: ein Eintauchen der Spitze durfte hier nicht erfolgen, weil ein solches die Oberfläche weit an der Wand heraufzog. Wenn man indessen die Spitze in geringer Entfernung liefs, so konnte man bei Betrachtung der Curve im Profile schon ungefähr denjenigen Punkt erkennen, in welchem die Curve in die Verticale übergeht, und hiernach die Spitze einstellen. Viel schärfer wird indessen diese Messung, wenn man das Auge etwas seitwärts, jedoch ungefähr in gleicher Höhe mit dem oberen Rande der Oberfläche hält. Senkt man alsdann die Spitze bis unter den Punkt, den man bestimmen will, ohne jedoch die Oberfläche zu berühren, so sieht man auf der Oberfläche das Bild der Spitze. Dieses Bild ist nicht umgekehrt, aber gekrümmt, und reicht tiefer herab, als die Spitze selbst. Dieses geschieht so lange, als die Spitze noch tiefer als der Endpunkt der Curve schwebt. Man schraubt sie daher langsam aufwärts, bis ihr Bild, welches im oberen Theile immer schwächer wird, endlich in gleicher Höhe mit der wirklichen Spitze sich zeigt. Die Messung wird auf diese Art ziemlich genau, wiewohl sie lange nicht die Schärfe erreicht, als wenn man die Nadel unmittelbar mit der Oberfläche in Berührung bringen kann. Ich mufs indessen bemerken, dafs ich bei dieser ersten Un-

Digitized by Google

tersuchung keineswegs die Bestimmung der Constante beabsichtigte, sondern mich nur davon überzeugen wollte, ob die Curve der Oberfläche sich der vorstehenden Gleichung anschliefse, oder wesentlich davon abweiche.

Die Beobachtungen wurden in der Art angestellt, dafs die Scheibe, nachdem sie der Nadel möglichst genähert war, nach der Eintheilung des Kreisbogens nach und nach weiter entfernt, und zuletzt so weit zurückgeschoben wurde, dafs die Nadel wieder in die horizontale Fläche traf. Hierauf benetzte ich die Scheibe auf's Neue, und stellte eine neue Beobachtungsreihe an. Die Höhe des freien Horizonts ergab sich hierbei unverändert gleich grofs, und alle gemessenen Erhebungen (y) sind hierauf reducirt. Die angegebenen Zahlen, so wie alle folgenden Längenmaafse bedeuten Pariser Linien.

x	y nach den Beobachtungen					y	x	Abweichung.
gemessen.	I	II.	III.	IV.	V.	im Mitt	berechn.	
0,00	1,38	1,27	1,39	1,46	1,37	1,37		
0,31	0,64	0,69	0,69	0,74	0,73	0,70	0,33	+0,02
0,63	0,44	0,47	0,46	0,57	0,52	0,49	0,63	0,00
0,94	0,31	0,30	0,34	0,38	0,36	0,34	0,96	+0,02
1,26	0,22	0,22	0,25	0,24	0,26	0,24	1,28	+0,02
1,57	0,17	0,17	0,17	0,21	0,16	0,18	1,56	−0,01
1,88	0,13	0,13	0,09	0,14	0,11	0,12	1,95	+0,07
2,50	0,08	0,04	0,05	0,09	0,07	0,07	2,47	−0,03
3,13	0,04	0,02	0,03	0,04	0,06	0,04	3,01	−0,12
3,74	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,016	3,90	+0,16

Die in der achten Spalte enthaltenen Werthe von x sind in der Art berechnet, dafs das zu $x=0$ gehörige y oder H gleich 1,37 angenommen wurde. Die grofsen Abweichungen, welche für die letzten x zwischen der Messung und der Berechnung vorkommen, erklären sich dadurch, dafs für gröfsere Abstände von der Scheibe eine sehr geringe Aenderung des Werthes von y schon eine bedeutende Verschiedenheit in der Gröfse von x bedingt. Im Allgemeinen schliefsen die Resultate der Rechnung sich so gut an die Beobachtung an, dafs kein Mifstrauen gegen die theoretische Auffassung der Aufgabe erweckt wird.

Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen der Werth

Digitized by Google

der Constante oder $m = 0{,}94$, und der kleinste Krümmungshalbmesser oder $r = 0{,}68$ Pariser Linien.

An die bewegliche Wand des Apparats befestigte ich nach einander auch Scheiben von Buxbaum, Thonschiefer und Glas, und fand die Erhebung der Oberfläche jedesmal mit der an der Messingscheibe beobachteten so genau übereinstimmend, dafs die sehr geringen Abweichungen nur als Folge der Beobachtungsfehler angesehen werden mufsten. Die obige Herleitung ist daher auch in sofern richtig, als darin vorausgesetzt wurde, dafs das Material der Wand keinen Einfluſs auf die Capillarerscheinung ausübt, wenn nur die Benetzung vollständig ist.

(Schluſs im nächsten Heft.)

II. *Allgemeine Gesetze der inducirten elektrischen Ströme; von F. E. Neumann.*

(Auszug aus einer der K. Acad. zu Berlin übersandten und nächstens in deren Denkschriften erscheinenden Abhandlung)

Wenn der Werth der magnetischen oder elektrodynamischen Resultante, bezogen auf ein Element eines Leiters eine Veränderung erleidet, so wird in diesem Element eine elektromotorische Kraft erregt, die, wenn ihr ein in sich geschlossener leitender Weg dargeboten wird, einen elektrischen Strom hervorbringt, welcher der *Inductionsstrom* genannt wird. Die folgenden Untersuchungen über diesen Strom setzen voraus, dafs die inducirende Ursache, d. i. die Veränderung der magnetischen oder elektrodynamischen Resultante mit einer Geschwindigkeit eintrete, welche als klein in Beziehung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität angesehen werden kann. Ohne diese Voraussetzung kann man nicht die elektrischen Ströme als im stationären Zustand befindlich ansehen und die Ohm'schen Gesetze darauf anwenden. Ausgeschlossen aus den hier folgenden Betrachtungen sind also z. B. die durch elektrische Entladungen inducirten Ströme.

Digitized by Google

Das inducirte Element gehört entweder einem Drahte an, oder einem dünnen Bleche, oder einen Leiter, in dessen Form ein ähnlicher Unterschied der Dimensionen nicht stattfindet. Den ersten Fall nenne ich die lineare Induction; diese ist der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Die Untersuchung der linearen Induction ist die einfachste, weil hier die in dem Element inducirte Elektricität sich auf einem gegebenen Wege fortpflanzt, während in den beiden anderen Fällen, wo das Element einer Fläche oder einem Körper angehört, die Wege, auf welchen die Fortpflanzung der erregten Elektricität stattfindet, erst bestimmt werden müssen. Die Principien der linearen Induction erlauben aber eine Ausdehnung auf diese complicirteren Fälle, welche der Gegenstand einer zweiten Abhandlung seyn soll, in welcher die Theorie des Rotationsmagnetismus entwickelt werden wird.

Die vorliegende Abhandlung hat die Inductionen, welche durch Formveränderungen des inducirenden Stroms oder inducirten Leiters erregt werden, so wie die Rückwirkungen der inducirten Ströme auf die Inducenten nicht in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen, aber sie enthält die Principien dafür. Folgendes ist ihr ausführlicher Inhalt.

§. 1. Aus dem Lenz'schen Satze: dafs die Wirkung, welche der inducirende Strom oder Magnet auf den inducirten Leiter ausübt, immer, wenn die Induction durch eine Bewegung des letzteren hervorgebracht ist, einen hemmenden Einfluſs auf diese Bewegung ausübt [1]), in Verbindung mit dem Satze: dafs die Stärke der momentanen Induction proportional mit der Geschwindigkeit dieser Bewegung ist, wird das allgemeine Gesetz der linearen Induction abgeleitet:

$$ED_s = -evCD_s.$$

Hierin bedeutet Ds ein Element des inducirten Drahts, und EDs die in dem Element D_s inducirte elektromotorische Kraft;

1) Annalen, Bd. 31, S. 483.

Digitized by Google

Kraft; v ist die Geschwindigkeit, mit welcher Ds bewegt ist, C die nach der Richtung, in welcher Ds bewegt wird, zerlegte Wirkung des Inducenten auf Ds, dieses Element durchströmt gedacht von der Einheit des Stroms. Die Gröfse s, unabhängig von der Beschaffenheit des inducirten Leiters, kann bei der linearen Induction als eine Constante behandelt werden, ist aber eine solche Function der Zeit, die sehr rasch abnimmt, wenn ihr Argument einen merklichen Werth hat, und mufs als solche bei der Flächeninduction und der Induction in Körpern behandelt werden.

§. 2. Wenn in dem Element Ds eines leitenden Bogens s die elektromotorische Kraft EDs erregt wird, und E nicht allein eine Function der Stelle von Ds in s ist, sondern auch eine Function der Zeit, so gilt doch, unter der Voraussetzung, dafs die Veränderungen, welche E mit der Zeit erfährt, nicht mit einer so grofsen Geschwindigkeit eintreten, dafs diese einen merklichen Werth in Beziehung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität besitzt, der Ohm'sche Satz: dafs der erregte Strom gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte des ganzen Bogens s, dividirt durch den Widerstand des Weges.

§. 3. Der in einem linearen Leiter s, der sich unter dem Einflufs eines elektrischen Stroms oder eines Magneten bewegt, inducirte Strom ist:

$$-\varepsilon\varepsilon'\frac{dt}{dt}Sv_CDs,$$

worin ε' den in 1 dividirten Widerstand des Weges bezeichnet, welchen der Strom zu durchlaufen hat, und S eine Integration, welche sich über alle bewegte Theile des Leiters erstreckt; dt ist das Element der Zeit. — Die Wirkung, welche dieser inducirte Strom während des Elements der Zeit, z. B. auf eine Magnetnadel, ausübt, ist das Maafs des *inducirten Differentialstroms;* die Summe der Wirkungen, welche er in einer endlichen Zeit ausübt, ist das Maafs *des inducirten Integralstroms*. Der Werth des Integralstroms hängt allein von der Länge und Lage des Weges ab, welchen der Leiter durchlaufen hat, und ist unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher er durchlaufen wurde.

Digitized by Google

Die elektromotorische Kraft des Differentialstroms ist das negative *virtuelle Moment* der Kraft, welche der Inducent auf den Leiter ausübt, wenn dieser von dem constanten Strom ε durchströmt gedacht wird.

Die elektromotorische Kraft des Integralstroms, welcher auf dem Wege von w_0 bis w_1 erregt wird, ist der Verlust an *lebendiger Kraft*, welchen der Inducent in dem Leiter hervorbringen würde, wenn dieser sich von w_0 bis w_1 frei bewegte und von dem Strome ε durchströmt gedacht wird.

Der wirkliche Verlust an lebendiger Kraft, welchen ein linearer Leiter, der dem Inductionsstrom einen geschlossenen Weg darbietet, in dem Zeitraume von t_0 bis t_1 erleidet, und wenn er sich frei, z. B. in Folge seiner Trägheit, unter dem Einflufs eines Inducenten bewegt, ist:

$$2\varepsilon\varepsilon'\int_{t_0}^{t_1} dt(S \cdot CD_s)^2.$$

Wenn die Componenten der Wirkung des Inducenten auf ein Element des bewegten Leiters, von dem Strome ε durchströmt gedacht, partielle Differentialquotienten derselben Function sind, und man *die Gleichgewichtsoberflächen* construirt, für deren jede diese Function einen constanten Werth hat, welcher der *Druck* an dieser Oberfläche heifst, so ist die elektromotorische Kraft des Integralstroms, welcher in dem Leiter, wenn er sich parallel mit sich selbst von w_0 bis w_1 bewegt hat, inducirt ist, gleich der Differenz des Drucks an den beiden, durch w_0 und w_1 construirten Gleichgewichtsoberflächen. — Der Integralstrom ist also unter den angegebenen Bedingungen unabhängig von der Länge und Lage des Weges, auf welchem er inducirt wird, er hängt allein von der Lage der Endpunkte desselben ab. — Dieser Satz wird in der Folge noch erweitert.

§. 4. Wenn ein Leiter A sich in Beziehung auf einen Leiter B bewegt, so wird diejenige Bewegung, welche B erhält, wenn beiden Leitern eine solche gemeinschaftliche Bewegung ertheilt wird, dafs A an seinem Orte verharrt, die *entgegengesetzte Bewegung von A* genannt.

Digitized by Google

Wenn zwei geschlossene Leiter gegeben sind, so wird dieselbe elektromotorische Kraft inducirt, in welchen von beiden auch der inducirende Strom fliefst, und welcher von beiden bewegt wird; nur mufs die Bewegung des Einen die entgegengesetzte des Anderen seyn.

Dieser Satz kann auch auf ungeschlossene Leiter ausgedehnt werden, wenn nur die Anordnung getroffen ist, dafs derselbe Leiter, mag er ruhen oder bewegt werden, der Induction dieselbe Länge darbietet.

§. 5. Die Bewegung, welche ein Leiter in Beziehung auf einen Pol (Solenoïd- oder Magnetpol) besitzt, kann zusammengesetzt angesehen werden, aus derjenigen allen seinen Elementen gemeinschaftlichen progressiven Bewegung, welche der Pol haben würde, wenn er mit dem Leiter fest verbunden mit ihm zugleich bewegt würde, und aus einer, um den auf die bezeichnete Weise bewegten Pol stattfindenden Drehung. Jene soll schlechtweg die *progressive Bewegung* des Leiters, diese die *drehende Bewegung* desselben heifsen.

Der Differentialstrom der progressiven Bewegung ist:

$$-\varepsilon\varepsilon' x \Gamma dw.$$

In dieser Formel ist statt der Bewegung des Leiters die entgegengesetzte des Pols substituirt gedacht; x bezeichnet den freien Magnetismus des Pols, dw das Element seines Weges, und Γ die nach der Richtung von dw zerlegte Wirkung, welche der Leiter, durchströmt von der Einheit des Stroms, auf die Einheit des freien Magnetismus im Pole ausübt.

Der Differentialstrom der drehenden Bewegung ist:

$$-\varepsilon\varepsilon' x d\psi \left\{\cos(a, e'') - \cos(a, e')\right\},$$

worin $d\psi$ das Element des Drehungswinkels bedeutet, und (a, e'') und (a, e') die Winkel bezeichnen, welche die Drehungsaxe mit den vom Pole nach den Endpunkten des Leiters gezogenen Linien bildet. Dieser Strom ist also unabhängig von der Form des Leiters, er hängt allein von der Bewegung seiner Endpunkte ab; er ist immer gleich Null, wenn der Leiter eine geschlossene Curve bildet.

Digitized by Google

In einem geschlossenen Leiter, der sich um eine Axe dreht, in welcher ein oder mehrere Pole liegen, wird durch diese kein Strom inducirt.

§. 6. Die Induction, welche in einem ruhenden Leiter durch die Bewegung eines Solenoïds erregt wird, ist allein von der Bewegung der Pole des Solenoïds abhängig.

Der durch die Bewegung eines Poles in einem ruhenden Leiter inducirte Strom besteht aus zwei Theilen, der eine rührt her von der progressiven Bewegung des Pols, der andere von seiner drehenden Bewegung um sich selbst. Der Differentialstrom des ersten Theils ist:

$$-\varepsilon\,\varepsilon' \varkappa\, \Gamma\, dw,$$

und der des zweiten Theils:

$$-\varepsilon\varepsilon' \varkappa\, d\psi \left\{ cos\,(a, e'') - cos\,(a, e') \right\}.$$

In einem geschlossenen ruhenden Leiter wird durch die Drehung des Pols kein Strom inducirt. In einem nicht geschlossenen Leiter inducirt der Pol, ohne seinen Ort zu verändern, allein durch seine Drehung um sich selbst einen Strom. Dieser Satz enthält die Theorie der sogenannten unipolaren Induction.

§. 7. Ein Magnet wird definirt als ein System von unendlich vielen unendlich kleinen Solenoïden (magnetischen Atomen). Der in einem bewegten Leiter durch einen Magneten inducirte Strom ist die Summe der Elementarströme, welche durch seine Solenoïde inducirt werden. Dieses System von Solenoïden kann ersetzt werden durch ein System von Polen, die allein auf der Oberfläche des Magneten vertheilt sind, d. i. die durch den Magneten in dem bewegten Leiter erregte Induction kann angesehen werden als hervorgebracht durch seine mit freiem Magnetismus belegte Oberfläche. Diese magnetische Oberfläche ist dieselbe, welche nach dem Gaufs'schen Satz auf einen äufseren Pol gleiche Wirkung mit dem im Inneren des Magneten vertheilten Magnetismus ausübt.

Man kann statt der Bewegung des Leiters die entgegengesetzte der magnetischen Oberfläche substituiren, und umgekehrt. Wenn aber die magnetische Oberfläche bewegt

Digitized by Google

gedacht wird, oder wirklich sich bewegt, so hängt der inducirte Strom nicht allein von der Ortsveränderung ab, welche ihre Elemente erfahren, sondern auch von den dabei statfindenden Drehungen derselben. Der Theil des Inductionsstroms, welcher von der Drehung der Elemente der magnetischen Oberfläche herrührt, ist unabhängig von der Gestalt des inducirten Leiters, er hängt allein von der Lage seiner Endpunkte ab, und verschwindet, wenn der Leiter eine geschlossene Curve bildet. — Wenn das Element Do der magnetischen Oberfläche den freien Magnetismus $\varkappa Do$ enthält, so ist der Differentialstrom, welcher durch die progressive Bewegung der Elemente inducirt wird:

$$-\varepsilon\varepsilon'\Sigma\, Do\, dw\, \varkappa\Gamma,$$

worin dw das Element des Weges bezeichnet, welches Do durchläuft und Γ die nach dw zerlegte Wirkung des Leiters, von der Einheit des Stroms durchströmt, auf die Einheit des freien Magnetismus in Do. Die Integration Σ bezieht sich auf die ganze Oberfläche des Magneten. — Der Differentialstrom, welcher durch die Drehung der Elemente inducirt wird, ist:

$$-\varepsilon\varepsilon'\Sigma\, Do\, d\psi\varkappa\left\{\cos a, e'' - \cos a, e'\right\},$$

wo (a, e'') und (a, e') die Winkel bezeichnen, welche die Linien, die von Do nach den beiden Enden des Leiters gezogen sind, mit der Drehungsaxe bilden; $d\psi$ ist das Element des Drehungswinkels.

§. 8. Nach den der Theorie des Magnetismus zu Grunde liegenden Vorstellungen besteht der Act der Magnetisirung oder Entmagnetisirung in einer Trennung oder Vereinigung der magnetischen Flüssigkeiten innerhalb eines jeden Atoms des Magneten. Der Strom, welcher durch eine solche Bewegung der freien magnetischen Flüssigkeiten in einem geschlossenen Leiter inducirt wird, ist:

$$-\varepsilon\varepsilon'\Sigma Do(\varkappa'' - \varkappa')V,$$

worin $\varkappa' Do$ und $\varkappa'' Do$ den freien Magnetismus in dem Element Do der Oberfläche des Magneten vor und nach der Veränderung seines magnetischen Zustandes bezeichnen, und V das Potential ist des von der Einheit des Stroms

Digitized by Google

durchströmt gedachten Leiters in Beziehung auf die Einheit des Magnetismus in Do. Die Integration Σ bezieht sich auf die ganze Oberfläche des Magneten.

§. 9. Die Summe der elektromotorischen Kräfte, welche während der Bewegung in einem geschlossenen Leiter durch einen Magneten inducirt werden, ist gleich der Differenz der Werthe, welche das Potential des von dem Strome ε durchströmt gedachten Leiters, bezogen auf den ganzen Magneten (oder das Potential des Magneten, bezogen auf den ganzen Leiter), im Anfang und am Ende der Bewegung besitzt. — Der Umstand, dafs Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung, der durchlaufene Weg selbst gleichgültig sind in Beziehung auf die Summe der erregten elektromotorischen Kräfte, dafs diese allein von der Veränderung abhängt, welche das Potential des Magneten in Beziehung auf den Leiter erfährt, führt zu der Folgerung, dafs jede Ursache, welche den Werth dieses Potentials verändert, einen Strom inducirt, der zum Maafs hat, die hervorgebrachte Veränderung des Potentials dividirt durch den Widerstand seines Weges. — Eine solche Ursache ist z. B. die Schwächung oder Verstärkung des magnetischen Zustandes des Magneten. Dieser Satz giebt für den durch Magnetisirung oder Entmagnetisirung erregten Inductionsstrom denselben Ausdruck, wie den im vorigen Paragraph.

§. 10. Die in einem geschlossenen Leiter durch einen geschlossenen elektrischen Strom inducirte elektromotorische Kraft, in Folge der Bewegung des Leiters oder des Stroms, ist gleich der Veränderung des Werthes, welche durch diese Bewegung das Potential erfährt, des von dem Strome ε durchströmt gedachten Leiters in Beziehung auf den inducirenden Strom (oder das Potential dieses Stromes in Beziehung auf den Leiter). Der Ausdruck des inducirten Stroms ist:

$$-\tfrac{1}{2}\varepsilon\varepsilon' j \, S\Sigma Do\, Dw \, \frac{d^2}{dn\, dv}\left\{\frac{1}{r''} - \frac{1}{r'}\right\},$$

worin j die Stromstärke des inducirenden Stroms ist. Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist folgende. Man denkt

Digitized by Google

sich durch die Curve des Leiters eine beliebige, durch sie begränzte Oberfläche o gelegt, und eine zweite w durch die Curve des Stroms und durch diese begränzt. Do und Dw sind zwei Elemente dieser Oberflächen, n und ν die Normalen von Do und Dw, und r' und r'' die Entfernung dieser Elemente von einander vor der Bewegung und nach der Bewegung. Die Integrationen S und Σ beziehen sich auf die Oberflächen o und w.

Aus der Unabhängigkeit der inducirten elektromotorischen Kraft von der Bewegung an sich wird gefolgert, dafs jede Ursache, welche eine Veränderung im Werthe des Potentials eines geschlossenen Stroms in Beziehung auf einen geschlossenen Leiter hervorbringt, einen Strom inducirt, dessen elektromotorische Kraft durch die Veränderung, welche das Potential erlitten hat, ausgedrückt ist. Ein ruhender elektrischer Strom inducirt demnach, wenn seine Intensität von j' bis j'' wächst, in einen ruhenden geschlossenen Leiter einen Strom, dessen Ausdruck ist:

$$-\tfrac{1}{2}\varepsilon\varepsilon'(j''-j')S\Sigma\, Do\, Dw \frac{d\frac{1}{r}}{dn\, d\nu}.$$

§. 11. Die inducirte elektromotorische Kraft hängt von einer dreifachen Integration ab, nämlich in Beziehung auf die zwei Curven des inducirenden Stroms und des inducirten Leiters, und in Beziehung auf die Bahn, auf welcher die Elemente des Stroms oder des Leiters bewegt werden. Diese dreifache Integration läfst sich, wenn entweder der Leiter oder der Strom eine geschlossene Curve bilden, immer auf eine zweifache zurückführen.

Das Potential eines geschlossenen Stroms s in Beziehung auf einen anderen geschlossenen Strom σ hat den Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2}jj'\iint \frac{\cos(Ds, D\sigma)}{r} Ds\, D\sigma,$$

wo j und j' die Intensitäten der Ströme s und σ, Ds und $D\sigma$ ihre Elemente, r deren Entfernung von einander, und $(Ds, D\sigma)$ den Winkel bezeichnen, unter welchen Ds gegen $D\sigma$ geneigt ist. — Die beiden Elemente Ds und $D\sigma$

Digitized by Google

der geschlossenen Ströme s und σ ziehen sich gegenseitig an mit einer Kraft, die gleich ist:

$$\tfrac{1}{2} j j' Ds\, D\sigma \frac{\cos(Ds, D\sigma)}{r^2}.$$

Wenn ein ungeschlossener Leiter s unter dem Einfluss eines geschlossenen Stroms σ bewegt wird, so ist die Summe der während dieser Bewegung inducirten elektromotorischen Kräfte das Potential des Stroms σ in Beziehung auf die Peripherie der Oberfläche, welche der Leiter beschrieben hat, diese Peripherie durchströmt gedacht von dem Strome ε.

Dieſs Theorem giebt, wenn der inducirte Leiter geschlossen ist, den Satz des vorigen Paragraphen über die Induction eines geschlossenen Leiters durch einen geschlossenen Strom. Es folgt ferner aus demselben Theorem der Satz:

Wenn ein ungeschlossener Leiter eine geschlossene Bahn durchlaufen hat, d. h. wenn er am Ende der Bewegung in die Lage, aus welcher er ausging, zurückgekehrt ist, so ist die auf dieser Bahn durch einen geschlossenen Strom inducirte elektromotorische Kraft die Differenz der Werthe, welche das Potential des Stroms hat in Beziehung auf die zwei Curven, welche die Endpunkte des Leiters durchlaufen haben, diese Curven von dem Strome ε durchströmt gedacht.

Wenn ein geschlossener Leiter in einer geschlossenen Bahn unter dem Einfluſs eines geschlossenen Stroms bewegt worden ist, so ist die Summe der inducirten elektromotorischen Kräfte immer gleich Null.

Diese Sätze gelten auch, wenn die Induction nicht durch einen geschlossenen Strom, sondern durch einen Magneten hervorgebracht wird.

Auf den Fall, auf welchen die vorstehenden Sätze sich beziehen, nämlich den Fall der Bewegung eines Leiters unter dem Einfluſs eines inducirenden geschlossenen Stroms, lassen sich zurückführen der Fall, wo der geschlossene Strom statt des Leiters bewegt wird, so wie die Fälle, wo der inducirte Leiter geschlossen, der inducirende Strom aber

Digitized by Google

nicht geschlossen ist, es mag der Leiter oder der Strom bewegt werden.

§. 12. Die *Kegelecke eines Punktes in Beziehung auf eine geschlossene Curve* wird das Kugelflächenstück genannt, welches der durch den Punkt als Spitze und die Curve gelegte Kegel von der um diesen Punkt als Mittelpunkt mit der Einheit beschriebenen Kugelfläche abschneidet.

Das Potential eines Solenoïds, dessen Wirkung nach Aufsen durch den freien Magnetismus $\varkappa$ an seinen Enden ersetzt werden kann, hat in Beziehung auf einen geschlossenen Strom s von der Intensität 1 den Werth:

$$\varkappa(K''-K'),$$

wo K'' und K' die Kegelecken der Pole des Solenoïds in Beziehung auf die Curve s sind.

Das Potential eines Magneten in Beziehung auf einen geschlossenen Strom s von der Intensität 1 ist:

$$S D\omega \varkappa K,$$

wo $\varkappa D\omega$ den freien Magnetismus auf dem Element $D\omega$ der Oberfläche des Magneten, und K die Kegelecke dieses Elements in Beziehung auf s vorstellt. Das Integral S ist nach der ganzen Oberfläche des Magneten zu nehmen.

Wenn dieser Magnet aus der Lage w_1 in die Lage w_{11} fortgeführt wird, so ist der dadurch in s inducirte Strom:

$$\varepsilon\varepsilon' S\varkappa(K''-K')D\omega,$$

wo K' und K'' die Werthe von K in der Lage w' und w'' bezeichnen.

Der in einem ungeschlossenen Leiter, welcher eine geschlossene Bahn durchlaufen hat, inducirte Strom ist:

$$-\varepsilon\varepsilon' S\varkappa(K''-K')D\omega,$$

worin K' und K'' die Kegelecken von $D\omega$ bezeichnen in Beziehung auf die von den Endpunkten des Leiters beschriebenen geschlossenen Curven.

Ist weder der Leiter noch seine Bahn eine geschlossene Curve, so ist der in ihm durch den Magneten inducirte Integralstrom:

$$-\varepsilon\varepsilon' S\varkappa K D\omega,$$

wo K die Kegelecke ist von $D\omega$ in Beziehung auf die Peripherie der Oberfläche, welche der Leiter beschrieben hat.

Digitized by Google

Wenn der magnetische Zustand des Magneten eine Aenderung erleidet, so dafs der freie Magnetismus $\varkappa Do$ des Elements Do der Oberfläche des Magneten sich verwandelt in $\varkappa' Do$, so wird dadurch in dem ruhenden geschlossenen Leiter ein Strom inducirt, dessen Werth ist:

$$-\varepsilon\varepsilon' S(\varkappa'-\varkappa) K Do,$$

wo K die Kegelecke von Do in Beziehung auf s ist.

Entwicklung der Regeln, nach welchen das Vorzeichen von K bestimmt wird, und ob dafür das kleinere oder gröfsere Kugelflächenstück zu nehmen ist, welches der Kegel abschneidet.

§. 13. Anwendungen der Formeln des vorigen Paragraphen auf einige einfache specielle Fälle von Inductionen.

1) Es wird der Strom bestimmt, welcher durch den Erdmagnetismus in einem ebenen geschlossenen Leiter, der um eine Axe rotirt, inducirt wird. Die Stromebene ist F, ihre Normale ist gegen die Drehungsaxe unter den Winkel c geneigt, und diese bildet mit der Richtung der magnetischen Inclination den Winkel (a, r); der Drehungswinkel φ wird von *der* Lage der Leiterebene an gerechnet, in welcher ihre Normale in der durch die Drehungsaxe und die Richtung der magnetischen Inclination gelegten Ebene liegt. M bezeichnet die Stärke des Erdmagnetismus. Der durch eine Drehung des Leiters von φ' bis φ'' in ihm inducirte Integralstrom ist:

$$-\varepsilon\varepsilon' MF \sin(a, r) \sin c \{\cos\varphi'' - \cos\varphi'\},$$

2) In den folgenden Anwendungen wird als Inducent ein prismatischer Magnet vorausgesetzt, dessen freier Magnetismus als gleichförmig über seine beiden Grundflächen angesehen werden kann; die Grundflächen werden als klein betrachtet in Beziehung auf ihre Entfernung von den Elementen des inducirten Leiters.

Entwicklung von Formeln für die Ströme, welche in kreisförmigen Leitern oder in cylindrischen Spiralen durch Magnetisirung oder Ortsveränderung des Magneten inducirt werden. — Der Magnet, seine Grundfläche wird durch f bezeichnet, befinde sich in einer Spirale, von welcher er

Digitized by Google

ganz bedeckt sey; ihre Länge sey L, ihr Durchmesser R und die Anzahl ihrer Windungen sey N. Der in dieser Spirale durch den Act der Magnetisirung inducirte Strom ist:

$$-4\pi\varepsilon\varepsilon'\varkappa f N\left\{\sqrt{1+\left(\frac{R}{L}\right)^2}-\frac{R}{L}\right\},$$

also, wenn $\frac{R}{L}$ klein ist, proportional mit der Anzahl der Windungen und unabhängig von ihrem Durchmesser.

Derselbe Strom wird inducirt, wenn die Spirale dem Magneten aus grofser Entfernung genähert wird, und auf ihn gesteckt.

3) Derselbe Magnet ist hufeisenförmig gebogen; die beiden Pole werden mit o und u bezeichnet, die Mitte von ou durch m. Durch m geht, senkrecht auf ou, eine Drehungsaxe, mit welcher ein kreisförmiger Leiter vom Halbmesser R so verbunden ist, dafs seine Ebene parallel mit ihr ist, und dafs diese senkrecht steht auf der Linie, welche von m nach dem Mittelpunkt C des Leiters gezogen wird. Jede halbe Umdrehung, durch welche der Mittelpunkt C aus der Linie ou heraus und wieder hineingeführt wird, inducirt den Strom:

$$4\pi\varepsilon\varepsilon'\varkappa f\left\{2-\frac{a-x}{\sqrt{(a-x)^2+R^2}}-\frac{a+x}{\sqrt{(a+x)^2+R^2}}\right\},$$

wo die Linie $mo=mu$ mit a und die Linie mc mit x bezeichnet ist. Damit die Drehung möglich sey, mufs $x^2+R^2<a^2$ seyn.

4) Mit derselben Drehungsaxe sey ein kreisförmiger Leiter vom Halbmesser R so verbunden, dafs seine Ebene senkrecht auf ihr stehe und sein Mittelpunkt von ihr um $mo=a$ entfernt sey; die Entfernung der Pole von der Leiterebene sey x. Der durch eine halbe Umdrehung, durch welche der Mittelpunkt des Leiters aus der kleinsten Entfernung von dem einen Pole in die kleinste Entfernung von dem anderen Pole geführt wird, inducirte Strom hat den angenäherten Werth:

$$-4\pi\varepsilon\varepsilon'\varkappa f\left\{1-\frac{x}{\sqrt{R^2+x^2}}-\frac{\frac{1}{2}R^2x}{(4a^2+x^2)^{\frac{3}{2}}}\right\}.$$

5) Der prismatische Magnet, dessen Länge h sey, ro-

Digitized by Google

tire um seine Axe uo; mit ihr seyen fest verbunden zwei leitende kreisförmige Scheiben mit den Halbmessern R und R', senkrecht auf ou stehend, deren Mittelpunkte C und C' in der über o verlängerten Axe uo von o um x und x' entfernt liegen. Diese Scheiben sind leitend unter einander verbunden; gegen ihre Ränder schleifen zwei Metallfedern, die durch einen Leitungsdraht, z. B. den Multiplicatordraht, verbunden sind. Diese Federn mit ihrem Verbindungsdraht bilden einen ruhenden ungeschlossenen Leiter, in welchem durch die Rotation des Magneten um seine Axe ein Strom inducirt wird, dessen Ausdruck ist:

$$2\pi\varepsilon\varepsilon' f\varkappa\left\{\frac{x}{\sqrt{x^2+R^2}}-\frac{h+x}{\sqrt{(h+x)^2+R^2}}-\frac{x'}{\sqrt{x'^2+R_i^2}}+\frac{h+x'}{\sqrt{(h+x')^2+R_i^2}}\right\}.$$

Hierin $R_i=o$ und $x=-\frac{1}{2}h$ gesetzt, giebt die vortheilhafteste Anordnung für die Weber'sche unipolare Induction; der bei dieser Anordnung inducirte Strom ist:

$$\frac{-4\pi\varepsilon\varepsilon'\varkappa f}{\sqrt{1+\left(\frac{2R}{h}\right)^2}}.$$

III. *Dujardin's magneto-elektrische Maschinen.*

Die eine ist so eingerichtet, dafs zwischen den Armen eines Hufeisenmagnets und im Innern einer grofsen festliegenden, mit 2000 Meter Kupferdraht umwickelten Rolle ein Prisma von weichem Eisen, nebst einem als Gegengewicht dienenden Bleiprisma um eine Axe rotirt, so, dafs die Enden des ersten Prismas den Polen des Magneten abwechselnd genähert und von ihm entfernt werden. — Bei der anderen sind die Arme des Hufeisenmagneten mit Drahtrollen umgeben, aus denen die Pole etwas hervorragen, und vor diesem rotirt winkelrecht ein Parallelepiped von weichem Eisen, so, dafs es dem Magnet abwechselnd näher und ferner kommt, und demgemäfs dessen Kraft periodisch verstärkt und schwächt. (*Compt. rend. T. XXI, p.* 528 und 892.)

Digitized by Google

IV. *Ueber den Einfluſs der Elemente auf die Siedhitze; von H. Schröder;*

Zweite Abhandlung.

§. 19. Den Thatsachen, welche ich im Bd. 64 dieser Annalen (S. 367) über den Einfluſs der Elemente auf die Siedhitze mitgetheilt habe, kann ich nunmehr noch einige weitere hinzufügen, indem die Anzahl der vorhandenen Beobachtungen sich seitdem um einige vermehrt hat. Den Einfluſs von C_2H_4 mit 21° zeigen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_{10}H_{20}O_4$, Valeriansäurehydrat	175°, Dumas u. Stafs	$\frac{61 \text{ bis } 65}{3} = 20° \text{ b. } 22°$
$C_{16}H_{32}O_4$, Caprylsäurehydrat	236° b. 240°, Fehling	
$C_8H_{16}O_4$, Buttersäurehydrat	164°, Pelouze u. Gél.	$\frac{38 \text{ bis } 45}{2} = 19° \text{ b. } 23°$
$C_{12}H_{24}O_4$, Capronsäurehydrat	202° b. 209°, Fehling	
$C_8H_{16}O_2$, Butyraldehyd	95°, Chancel	$\frac{60 \text{ bis } 63}{3} = 20° \text{ b. } 21°$
$C_{14}H_{28}O_2$, Oenanthol (*Aldéhyde oenanthilique*)	155° bis 158°, Bussy	

Den Einfluſs des Kohlenstoffs $= C_2$ mit 31° (d. Ann., Bd. 64, S. 374, §. 7) zeigt nachfolgendes Paar:

$C_{14}H_{28}O_2$, Oenanthol	155° bis 158°, Bussy	28° bis 31°
$C_{16}H_{30}O_2$, Suberon	186°, Boussingault	

Den Einfluſs des Sauerstoffs $= O_2$ mit 29°,5 (d. Ann., Bd. 64, S. 376, §. 8) zeigt nachfolgendes Paar:

$C_4H_{10}S_2$, Aethylsulfid	73°, Regnault	$\frac{87}{3} = 29°$
$C_8H_{10}S_2O_6$, schwefligsaures Aethyloxyd	160°, Ebelmen und Bouquet	

§. 20. Im §. 60 meiner Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen etc., habe ich gezeigt, daſs sich die Siedhitze der Verbindungen berechnen läſst, wenn man von der Summe der Einflüsse ihrer Componenten, oder (wie ich nunmehr hinzufüge) ihrer Elemente eine Constante = 70° abzieht.

Digitized by Google

Den Normaleinfluſs der Elemente habe ich im Vorausgehenden nachgewiesen: für C_4 mit 31°, für H_4 mit —10°, für O_2 mit 29° bis 30°, vorausgesetzt, daſs die Aequivalente aller Verbindungen so angenommen werden, daſs sie in Gasform 4 Vol. ausmachen. Der Anfangspunkt der Thermometerscala bei 0° als der Temperatur des schmelzenden Eises ist rein willkührlich; durch bloſse Summation der Einflüsse der Elemente kann also die wirkliche Siedhitze der Substanzen nicht gefunden werden. Andererseits sind die Elemente nicht stets mit dem *gleichen* Einflusse in den Verbindungen enthalten; wäre dieſs der Fall, so könnten metamere Substanzen niemals ungleiche Siedpunkte haben, während dieſs doch die Regel ist. Durch bloſse Summation der Normaleinflüsse der Elemente erhält man daher Temperaturen, welche von den beobachteten Siedpunkten der Verbindungen im Allgemeinen auf verschiedene Weise abweichen; sie sind, mit Ausnahme von wenigen Substanzen, stets beträchtlich höher, als die beoachteten Siedpunkte. Die Unterschiede zwischen den Summen der Normaleinflüsse der Elemente und ihren beobachteten Siedpunkten sind nur für solche Substanzen *gleich*, welche, wenn sie mit einander paarweise verglichen werden, den Normaleinfluſs der Elemente, so wie ich ihn oben entwickelt habe, erkennen lassen. Der am häufigsten wiederkehrende Werth unter diesen Unterschieden ist 69° etwa. Zieht man daher von der Summe der Normaleinflüsse der Elemente 69° bis 70° ab, so wird man einen mit der beobachteten Siedhitze übereinstimmenden Werth in einer gröſseren Anzahl von Fällen erhalten, als mit jeder anderen Constante der Fall wäre. Es giebt nun viele Verbindungen, deren beobachteter Siedpunkt niedriger, und viele, deren beobachteter Siedpunkt höher liegt, als der auf diese Weise berechnete, den ich den Normalsiedpunkt nennen will. Ich will dieſs durch ein Paar Beispiele erläutern. Der Aether $= C_8H_{20}O_2$ siedet bei 35° bis 36°. Die Rechnung giebt für $4C_2$ einen Einfluſs von $4 \times 31° = 124°$, für O_2 einen Einfluſs von 29°,5, für $5H_4$ einen Einfluſs von $5 \times -10° = -50°$; die Summe

Digitized by Google

der Einflüsse der Elemente ist daher $124° + 29°,5 - 50° = 103°,5$; davon 69° abgezogen, giebt 34°,5, was mit der beobachteten Siedhitze übereinstimmt. Die Ameisensäure $= C_2 H_4 O_4$ siedet bei 99°. Die Summe der Einflüsse der Elemente giebt $31° + 59° - 10° = 80°$; davon 69° abgezogen, giebt 11°, das ist 88° weniger, als die Beobachtung verlangt. Wenn ich nun hieraus entnahm, dafs im Aether z. B. alle Elemente mit dem Normaleinflufs verbunden sind, in der Ameisensäure aber das eine und andere Element einen veränderten Einflufs ausüben müsse, welcher um 88° mehr beträgt, als der normale, so ist eine solche Ansicht zwar nicht völlig streng gerechtfertigt, aber sie scheint mir jedenfalls eine sehr brauchbare Hypothese, um zu irgend welchen bestimmt auszusprechenden Begriffen über die relativen Siedpunkte der Substanzen zu gelangen, und es lassen sich auch sehr viele Gründe angeben, durch welche diese Hypothese eine grofse Wahrscheinlichkeit erlangt. Diese Gründe werde ich im Folgenden zu entwickeln versuchen.

§. 21. Der Normaleinflufs der Elemente, wie ich ihn im Vorhergehenden entwickelt habe, ist kein anderer als derjenige, welcher sich durch unmittelbare Vergleichung der Siedpunktsdifferenzen mit den entsprechenden Zusammensetzungsdifferenzen als der am häufigsten Wiederkehrende ergiebt. Dieser Normaleinflufs der Elemente stimmt merklich mit ihrem *mittleren* überein. Stellt man z. B. alle Substanzen zusammen, welche sich nur durch die Anzahl der Kohlenstoffatome ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden, und sucht ihre Siedpunktsdifferenzen für jedes C_2, so wird man im Allgemeinen innerhalb gewisser Gränzen alle möglichen Werthe treffen, aber das arithmetische Mittel all dieser Werthe ist 31°. Weniger genau fällt der mittlere Einflufs des Wasserstoffs und Sauerstoffs mit ihrem Normalen zusammen. Es scheint mir diefs darauf hinzudeuten, dafs der Einflufs des Kohlenstoffs *constanter* ist, als der des Wasserstoffs und Sauerstoffs; dafs es aber vorzugsweise der Sauerstoff ist, welcher die beträchtlichsten

Digitized by Google

Variationen verursacht, geht daraus hervor, dafs bei den Kohlenwasserstoffen die beobachteten Siedpunktsdifferenzen nur um einige 20° diesseits und jenseits des Normal- und Mittelwerthes schwanken, während dieses Schwanken bei den Oxyden auf mehr als 100° steigt. Nimmt man die Constante, welche man von der Summe der Einflüsse der Elemente abzieht, zu 69°, den Einfluſs des Wasserstoffs $=H_4$ zu $-10°$ und des Sauerstoffs $=O_2$ zu 29°,5, und berechnet man mit diesen Annahmen, welche Einflüsse der Kohlenstoff haben müfste, um die beobachteten Siedpunkte hervorzubringen, so findet man im Mittel abermals 31°. Dieſs deutet an, dafs die Wahl der Constanten zu 69° nicht willkührlich ist, weil sich mit dieser Annahme die mittleren und normalen Einflüsse der Elemente merklich wieder ergeben.

§. 22. Da die Uebereinstimmung der Beobachtung mit obigen Annahmen bei den Kohlenwasserstoffen sehr überraschend ist, so will ich diese Berechnungen hier mittheilen. Ein Beispiel wird die Art der Rechnung hier deutlich machen. Benzin $C_{12}H_{12}$ siedet bei 86°. Für $3H_4$ ist abzuziehen 30°, ferner ist abzuziehen die Constante $=69°$, also zusammen 99°. Um die beobachtete Siedhitze hervorzubringen, müfste nun C_{12} den Siedpunkt von $-99°$ auf $+86°$ erhöhen, also den Einfluſs 185° haben, oder C_2 den Einfluſs $\frac{185}{6} = 31°$. Ich berücksichtige natürlich nur diejenigen Substanzen, deren Dampfdichte beobachtet wurde, und nehme ihre Aequivalente so an, dafs sie in Gasform 4 Volume einnehmen.

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Berechn. Einfluſs von C_2.
$C_{32}H_{32}$, Retinol	238°, Walter	24°
$C_{40}H_{64}$, Petrolen	280°, Boussingault	25°
$C_{40}H_{64}$, Colophen	312°, Déville	27°
$C_{32}H_{52}$, Cedren	237°, Walter	27°
$C_{20}H_{32}$, Tereben	135°, Déville	28°
$C_{30}H_{24}$, Paranaphthalin	300°, Dumas	29°

C_{12}

Digitized by Google

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Berechn. Einfluſs von C_2
$C_{21}H_{24}$, Oleën	55°, Frémy	31°
$C_{18}H_{24}$, Retinyl	150°, Gerhardt und Cahours	31°
$C_{20}H_{32}$, Citronenöl	165°, Soubeiran u. Capitaine	31°
$C_{12}H_{12}$, Benzin	86°, Mitscherlich	31°
$C_{14}H_{16}$, Benzoën	108°, Déville	31°
$C_{16}H_{16}$, Cinnamen	140°, Gerhardt und Cahours	31°
$C_{20}H_{28}$, Camphogen	175°, Delalande	31°
$C_{32}H_{64}$, Ceten	275°, Dumas und Péligot	31°
$C_{10}H_{16}$, Kohlenw. *B.*	50°, Couërbe	32°
$C_{10}H_{20}$, Paramylen	39°, Balard	32°
$C_{18}H_{32}$, Campholen	135°, Delalande	32°
$C_{12}H_{16}$, Kohlenw. *C.*	83°, Couërbe	32°
$C_{16}H_{32}$, Elaën	110°, Frémy	32°
$C_{20}H_{32}$, Caoutschin	172°, Himly	32°
$C_{20}H_{16}$, Naphthalin	212°, Dumas, Laurent	32°
$C_{20}H_{36}$, Menthen	163°, Walter	32°
$C_{20}H_{40}$, Amilen	160°, Cahours, Balard	33°
$C_{20}H_{32}$, Pomeranzenöl	180°, Soubeiran u. Capitaine	33°
$C_{16}H_{32}$, Naphthen	115°, Pelletier und Walter	33°
$C_{12}H_{20}$, Naphtha	86°, Saussure	34°

Es sind dieſs meines Wissens alle Kohlenwasserstoffe, deren Dampfdichte und Siedpunkt beobachtet ist. Einige mit dem Terpentinöl metamere Oele habe ich, um bloſse Wiederholungen zu vermeiden, weggelassen. Nur Einen Kohlenwasserstoff habe ich nicht aufgenommen: nämlich das Mesitylen von Kane, $C_{12}H_{12}$, dessen Siedhitze derselbe zu 135°,5 angiebt, und dessen Dampfdichte so bestimmt wurde, daſs $C_{12}H_{12}$ im Gaszustand 4 Volume ausmachen soll. Für dieses ergiebt sich $C_2 = 43°$. Hieraus scheint mir mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daſs in der Bestimmung der Dampfdichte oder der Zusammensetzung desselben ein Fehler liegen müsse; denn es entfernt sich allzusehr von allen anderen Bestimmungen.

Das Mittel für C_2 aus obigen Werthen ist 31°. Es ist gewiſs interessant, zu sehen, in wie engen Gränzen die berechneten Einflüsse des Kohlenstoffs für sämmtliche Kohlenwasserstoffe eingeschlossen sind. In viel weitere Grän-

Digitized by Google

zen fallen diese Werthe, wenn man sie für die Oxyde sucht. Dieſs deutet an, daſs der Sauerstoff vorzugsweise die Ursache der veränderten Einflüsse ist.

§. 23. Da die normalen Einflüsse der Elemente die mittleren sind, welche sich durch die unmittelbaren Differenzen aus dem Vergleich aller einzelnen Paare ergeben, und zugleich die mittleren, welche sich durch Annahme der Constanten 69° aus den Siedpunkten der einzelnen Substanzen ergeben, so scheint mir hieraus mit grofser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daſs in den Verbindungen, deren mit den Normaleinflüssen der Elemente und der Constanten 69° berechnete Siedpunkte mit ihren beobachteten übereinstimmen, die Elemente in der That in ihrem Normalzustande verbunden sind; und daſs in den Verbindungen, deren so berechnete Siedhitze mit ihrer beobachteten nicht übereinstimmt, das eine und andere Element in einem veränderten, nicht normalen Zustande sich finden müsse. Es scheint mir ferner aus diesen Betrachtungen mit einiger Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daſs der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen das vorzugsweise constante Element ist, daſs jedoch der Wasserstoff und der Sauerstoff vorzugsweise häufig mit veränderten Einflüssen in die Verbindungen eingehen, daſs die anormalen Zustände des Wasserstoffs eine verhältnifsmäfsig nicht sehr beträchtliche, die anormalen Zustände des Sauerstoffs aber eine viel gröfsere Erniedrigung oder Erhöhung des Siedpunkts über den normalen zur Folge haben.

§. 24. Es ist nicht uninteressant zu sehen, welche Verbindungen die Elemente vorzugsweise in ihrem normalen Zustande mit ihrem mittleren Einflusse auf die Siedhitze enthalten, und welche vorzugsweise einen höheren oder niederern Siedpunkt haben, als der normale ist. In den Kohlenwasserstoffen sind die Elemente im Normalzustande in denjenigen Verbindungen, für welche sich in der vorhergehenden Tabelle der Einfluſs von C, zu 31° berechnet, oder ihr Siedpunkt weicht wenigstens nur um weniger als 6° von dem normalen ab. Ihrer sind unter 26 Fällen 8.

Digitized by Google

Weitere acht Verbindungen haben einen Siedpunkt, der um 6° bis 14° höher ist, als der normale; die übrigen zehn Kohlenwasserstoffe zeigen Differenzen, die bis 20° über den normalen und bis mehr als 100° unter den normalen gehen.

§. 25. Unter den Oxyden sind es vorzugsweise die flüchtigen Oele und die Aetherarten, welche durchschnittlich den Normalsiedpunkt haben, oder sich wenigstens nicht sehr weit davon entfernen. Berechnet man mit dem Einfluss von $C_2=31°$, von $O_2=29°,5$, von $H_4=-10°$ und mit der Constanten $=69°$ die Siedpunkte in der Art, wie ich im §. 20 an zwei Beispielen gezeigt habe, und sucht die Differenzen der so berechneten Werthe gegen die beobachteten, so stellen sich die flüchtigen Oele und einige Körper von unbekannter Constitution in folgende Reihe:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt	Differenz.
$C_{32}H_{52}O_2$, Cedernölstearopten	282°, Walter	327°	—45°
$C_{12}H_{20}O_2$, Metaceton	84°, Frémy	97°	—13°
$C_{10}H_{16}O_4$, wasserfreies Lacton	92°, Pelouze	105°	—13°
$C_{20}H_{36}O_2$, Cajeputöl	173° bis 175°, Blanchet und Sell	181°	—6° bis —8°
$C_{20}H_{32}O_2$, Oel aus Mentha Pulegium	182° bis 188° Kane	197°	—3° bis —9°
$C_{20}H_{24}O_2$, Estragonöl	206°, Gerhardt	211°	—5°
$C_6H_{16}O_4$, Methylal	42°, Malaguti	43°	—1°
$C_{20}H_{24}O_2$, Anisstearopten	222° bis 325°, Cahours, 220°, Dum	216°	+9° bis 14°
$C_{20}H_{32}O_2$, Campher	204°, Dumas	191°	+13°
$C_{20}H_{36}O_2$, Camphora de Barros	212°, Péligot	181°	+31°
$C_{20}H_{40}O_2$, Pfeffermünzstearopten	208°, Dumas 214°, Walter	171°	+37° bis 43°

Diese Substanzen sind nicht sehr sorgfältig untersucht; aber man sieht doch, dass sie im Allgemeinen um gleich viel diesseits und jenseits des Normalwerthes schwanken.

Digitized by Google

§. 26. Die Weinätherarten ordnen sich in folgende Reihe:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt.	Differenz.
$C_{24}H_{44}O_8$, korksaures Aethyloxyd	230°, Boussingault 260°, Laurent	311°	—51° b.—81°
$C_{10}H_{20}O_6$, milchsaures Aethyloxyd	77°, Lepage	125°	—49°
$C_{24}H_{32}O_4$, cuminsaures Aethyloxyd	240°, Gerhardt und Cahours	282°	—42°
$C_{18}H_{28}O_8$, itaconsaures Aethyloxyd	227°, Crasso	258°	—31°
$C_{16}H_{28}O_8$, Bernsteinäther	214°, d'Arcet, Fehl.	227°	—13°
$C_{22}H_{24}O_4$, Zimmtäther	260°, Marchand	271°	—11°
$C_{18}H_{20}O_4$, Benzoëäther	209°, Dumas und Boullay	219°	—10°
$C_{12}H_{24}O_4$, Buttersäureäther	110°, Pelouze und Gélis	116°	—6°
$C_{14}H_{28}O_4$, valeriansaures Aethyloxyd	134°, Otto	137°	—3°
$C_{16}H_{24}O_8$, Aconitäther	236°, Crasso	237°	—1°
$C_{12}H_{20}O_8$, Oxaläther	183° bis 184°, Dumas und Boullay	185°	—1°
$C_6H_{12}C_4$, Ameisenäther	53°, Liebig 56°, Döbereiner	53°	0° bis +3°
$G_8H_{16}O_4$, Essigäther	74°, Dumas und Boullay	74°	0°
$C_{16}H_{20}O_6$, Kohlensäureäth.	125°, Ettling	125°	0°
$C_8H_{20}O_2$, Aether	36°, Gay-Lussac	35°	+1°
$C_{16}H_{32}O_4$, Capronsäureäther	162°, Fehling	158°	+4°
$C_{14}H_{16}O_6$, Brenzschleimäther	208° bis 210°, Malaguti	197°	+12°
$C_{20}H_{40}O_4$, Caprylsäureäther	214°, Fehling	200°	+14°

Von diesen achtzehn Aetherarten haben acht völlig den normalen Siedpunkt, weitere sechs differiren diesseits und jenseits des Normalsiedpunkts um 6° bis 14°, nur vier, und diese gehören zu den weniger gut untersuchten, weichen um mehr als 20° von dem Normalsiedpunkt ab. Der Siedpunkt der Weinätherarten fällt daher in der Regel mit dem

Digitized by Google

Normalsiedpunkt zusammen; für einige derselben liegt der Siedpunkt jedoch beträchtlich niedriger, als der normale.

§. 27. Die Methylätherarten zeigen hingegen die nachfolgenden Relationen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt.	Differenz.
$C_{16}H_{16}C_6$, salicylsaures Methyloxyd	222° b. 224°, Cahours	228°	—4° bis —6°
$C_{16}H_{16}O_4$, benzoësaures Methyloxyd	198° bis 199°, Dumas und Péligot	198°	0°
$C_4H_8O_4$, ameisensaures Methyloxyd	36° bis 38°, Dumas und Péligot	32°	+5°
$C_6H_{12}O_4$, essigsaures Methyloxyd	58° Dumas. u. Péligot	53°	+5°
$C_{10}H_{20}O_4$, buttersaures Methyloxyd	102°, Pelouze und Gélis	95°	+7°
$C_{14}H_{28}O_4$, capronsaures Methyloxyd	150°, Fehling	137°	+13°
$C_{12}H_{20}C_8$, bernsteinsaures Methyloxyd	198°, Fehling	185°	+13°
$C_8H_{12}O_8$, oxalsaures Methyloxyd	161°, Dumas und Péligot	143°	+18°

Man sieht, dafs der Siedpunkt der Methylätherarten stets nur wenig von dem Normalsiedpunkt abweicht; er liegt jedoch in der Regel um 5° bis 20° höher.

§. 28. Die Amylätherarten gruppiren sich, wie folgt:

$C_{20}H_{44}C_2$, Amyläther	111° bis 112° Balard	161°	—49°
$C_{24}H_{44}O_8$, oxalsaures Amyloxyd	262° Balard	311°	—49°
$C_{14}H_{28}O_4$, essigsaures Amyloxyd	125° Cahours	137°	—12°
$C_{20}H_{10}O_4$, valeriansaures Amyloxyd	196° Balard	200°	—4°

Der Siedpunkt der Amylätherarten liegt in der Regel merklich niedriger, als der Normalsiedpunkt.

§. 29. Substanzen, welche sich dem Aldehyd und Aceton anreihen:

$C_{20}H_{12}O_2$, Aldehyd der Cuminsäure, Cuminol	220°, Gerhardt und Cahours	211°	+9°
$C_6H_4O_2$, Aldehyd d. Acrolsäure, Acrolëin	52°, Redtenbacher	34°	+18°

Digitized by Google

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normalsiedpunkt.	Differenz.
$C_4H_8O_2$, Aldehyd d. Essigsäure	22°, Liebig	3°	+19°
$C_{12}H_{20}O_2$, Mesityloxyd	120°, Kane	97°	+23°
$C_{10}H_{20}O_2$, Aldehyd der Valeriansäure	96°, Gaultier de Claubry	66°	+30°
$C_{14}H_{12}O_2$, Aldehyd d. Benzoësäure, Bittermandelöl	180°, Laurent	148°	+32°
$C_6H_{12}O_2$, Aceton	56°, Dumas 59°, Robiquet	24°	+22° bis 25°
$C_{11}H_{22}O_2$, Butyron	140° b. 145°, Chancel	108°	+32° bis 37°
$C_{16}H_{28}O_2$, Suberon	186°, Boussingault 178°, Tilley	139°	+39° bis 47°
$C_8H_{16}O_2$, Aldehyd d. Buttersäure	95°, Chancel	45°	+50°
$C_{14}H_{28}O_2$, Aldehyd der Oenanthylsäure, Oenanthol	155° bis 158°, Bussy	108°	+47° bis 50°

Der Siedpunkt der aldehyd- und acetonartigen Verbindungen liegt stets um 10° bis 50° höher, als der normale.

§. 30. Säuren und Alkohole:

$C_{20}H_{24}O_4$, Nelkensäure	43°, Ettling	240°	+3°
$C_{14}H_{12}O_4$, salicylige Säure	182°, Ettling 196°, Piria	177°	+5° bis 19°
$C_{20}H_{24}O_4$, Cuminsäure	250°, Gerh. u. Cah.	240°	+10°
$C_{14}H_{28}O_4$, Oenanthylsäure	148°, Tilley	137°	+11°
$C_{10}H_{12}O_8$, Itaconsäure	212°, Crasso	174°	+38°
$C_{20}H_{36}O_4$, Campholsäure	250°, Delalande	210°	+40°
$C_{14}H_{12}O_4$, Benzoësäure	239°, Mitscherlich	177°	+62°
$C_{18}H_{16}O_4$, Zimmtsäure	290°, Dum. u. Pél.	229°	+61°
$C_{10}H_{24}O_2$, Fuselöl	132°, Dumas 134°, Rieckher	56°	+76° bis 78°
$C_{16}H_{32}O_4$, Caprylsäure	236° b. 240°, Fehling	158°	+78° bis 82°
$C_4H_{12}O_2$, Alkohol	78°, Gay-Lussac	—7°	+85°
$C_{10}H_{20}O_4$, Valeriansäure	175°, Dum. u. Stafs	95°	+80°
$C_4H_8O_4$, Essigsäure	120°, Dumas 114°, Mitscherlich	32°	+82° bis 88°
$C_2H_4O_4$, Ameisensäure	99°, Liebig 100°, Bineau	11°	+88° bis 89°
$C_8H_{16}O_4$, Buttersäure	164°, Pelouze u. Gél.	74°	+90°
$C_{12}H_{24}O_4$, Capronsäure	202° b. 209°, Fehling	116°	+86° bis 93°
$C_2H_6O_2$, Holzgeist	60°, Kane 66°, Dumas	—28°	+88° bis 94°

Digitized by Google

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Normal-siedpunkt.	Differenz.
$C_8H_{12}O_8$, Bernsteinsäure-hydrat	235°, d'Arcet	143°	+92°
$C_4H_4O_8$, Oxalsäurehydrat	216°, Schlesinger	101°	+115°

Die Siedpunkte aller bis jetzt beobachteten Säuren liegen höher, als der normale. Die Siedpunkte der fetten Säuren und ihrer Alkohole, so wie der Bernsteinsäure und Oxalsäure überschreiten den Normalsiedpunkt um mehr als irgend welche andere organische Substanzen. Die Siedpunkte der Alkohole und fetten Säuren liegen daher im Verhältnifs zu ihrer Elementarzusammensetzung höher, als die Siedpunkte aller übrigen organischen Verbindungen; ihr Siedpunkt überschreitet den Normalsiedpunkt im Mittel um 85°. Es scheint, dafs in diesen Säuren und ihren Alkoholen das Eine Atom Sauerstoff $=O_2$ einen nahe vier Mal so grofsen Einfluſs auf die Siedhitze ausübt, als das andere Atom der Säuren, und als der Sauerstoff in den Aetherarten.

§. 31. Das *Wasser* bildet in vielen Beziehungen bekanntermafsen ein Extrem. Es hat die gröfste specifische Wärme; es hat die gröfste Synaphie oder kleinste Cohäsion; es ist in dieser Beziehung durch eine weite Kluft von allen übrigen Körpern getrennt (Frankenheim in d. Ann., Bd. 37, S. 418); es hat von allen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern die kleinste lichtbrechende Kraft; nur flüssige Kohlensäure, Chlor und Cyan gehen ihm noch voran. Das Wasser hat nun auch von allen bis jetzt untersuchten flüchtigen Körpern im Verhältnifs zu seiner Zusammensetzung den *höchsten Siedpunkt*. Wasser $=H_4O_2$ siedet bei 100°. Der berechnete Normalsiedpunkt ist $-49°$; sein Siedpunkt liegt daher um 149° höher als der normale. Das Wasser ist also auch wegen seiner relativ geringsten *Flüchtigkeit* durch eine weite Kluft von allen übrigen Körpern getrennt. Wenn sein hoher Siedpunkt allein von einem eigenthümlichen Zustande seines Sauerstoffs abhängt, so mufs derselbe genau einen sechs Mal so grofsen Einfluſs auf den Siedpunkt haben, als sein normaler ist.

§. 32. Ich fasse noch einmal die Principien, auf wel-

Digitized by Google

che ich die vorstehenden Betrachtungen gestützt habe, zusammen:

Jedes Element hat einen eigenthümlichen und regelmäfsigen Einfluſs auf die Flüchtigkeit der Verbindungen. Nicht in allen Verbindungen ist jedoch der Einfluſs eines jeden Elements der gleiche. In verschiedenen Verbindungsgruppen kann ein und dasselbe Element mit verschiedenen Einflüssen enthalten seyn. Die verschiedenartigen Einflüsse, welche einem und demselben Elemente in verschiedenen Verbindungsgruppen zukommen können, unterliegen einer noch zu entwickelnden Gesetzmäfsigkeit, über welche ich mir zur Zeit noch keine hypothetische Ansicht entworfen habe. Der Siedpunkt einer Verbindung ist zu betrachten als die Summe der wirklichen Einflüsse ihrer Elemente weniger einer für alle Verbindungen unveränderlichen Constanten.

Ich habe mich bis jetzt enthalten für die einzelnen Elemente in Verbindungen, deren Siedpunkt nicht der normale ist, andere Einflüsse anzunehmen, als die am häufigsten wiederkehrenden normalen und mittleren. Ich habe mich darauf beschränkt, die Unterschiede zwischen den beobachteten und den Normalsiedpunkten nachzuweisen. Nur andeuten wollte ich, daſs der Wasserstoff in vielen Verbindungen den Siedpunkt um weniger und um mehr als 10° zu erniedrigen scheint. Eben so scheint der Sauerstoff in den Aldehyden und Alkoholen, und das eine Atom desselben in den fetten Säuren den Siedpunkt um mehr als 29° bis 30° zu erhöhen; während sein Einfluſs in den Aetherarten und den sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen der normale zu seyn scheint. Der Kohlenstoff scheint in allen organischen Verbindungen den constantesten Einfluſs auf den Siedpunkt zu haben.

Wenn man indessen diesen hypothetischen, noch nicht hinreichend erwiesenen, aber durch vielfache Beziehungen wahrscheinlichen Ansichten auch nicht beipflichten will, so verlieren die vorstehenden Betrachtungen doch nichts an ihrem Interesse; denn sie zeigen zugleich, in welcher Weise die Siedpunkte der einzelnen Körpergruppen von den *mitt-*

Digitized by Google

leren Siedpunkten abweichen, welche sich aus ihrer relativen Zusammensetzung berechnen.

Es ist, wie ich schon bemerkt habe, vielleicht noch zu gewagt, sich über die *Art* der veränderten Einflüsse der einzelnen Elemente in verschiedenen Körpergruppen eine bestimmte hypothetische Ansicht zu entwerfen. Wenn man es indessen wagen wollte, so könnte es zunächst nur für den Sauerstoff geschehen, welcher allein sehr beträchtliche Abweichungen des Siedpunkts von dem normalen hervorbringt, und stets nur mit wenigen Atomen in die Verbindungen eingeht. Bemerkenswerth ist nun in dieser Beziehung Folgendes: Die flüchtigen Oele und die Aetherarten gruppiren sich, wie wir gesehen haben, ziemlich gleichmäfsig um den Normalsiedpunkt; die Abweichungen bei diesen Körpern können nicht wohl von ihrem Sauerstoff herrühren. Nimmt man in den Aldehyden und acetonartigen Körpern den Einfluſs des Sauerstoffs doppelt so groſs an, als in den Aetherarten, so fällt von eilf Körpern dieser Art für fünf der beobachtete Siedpunkt mit dem berechneten zusammen, die übrigen sechs schwanken gleichmäfsig um 10° bis 20° über und unter den berechneten Werth. Nimmt man den Einfluſs des Sauerstoffs in den Alkoholen und das Eine Atom (O_2) desselben in den fetten Säuren vier Mal so groſs an, als in den Aetherarten, so fällt von neun Körpern dieser Art für fünfe der beobachtete Siedpunkt mit dem berechneten zusammen, und nur vier derselben weichen um 5° bis 10° von demselben ab. Nimmt man endlich im Wasser den Einfluſs des Sauerstoffs sechs Mal so groſs als in den Aetherarten, so fällt sein berechneter Siedpunkt mit dem beobachteten zusammen. Wenn hierdurch angedeutet ist, daſs die Einflüsse des Sauerstoffs in der That ein Mal, zwei Mal, vier Mal und sechs Mal 29° bis 30° seyen, so muſs eine solche Wahrnehmung doch mit der gröſsten Zurückhaltung und Vorsicht ausgesprochen werden. Die vorhandenen Beobachtungen sind noch nicht zahlreich, noch nicht genau genug, um über den Werth oder Unwerth derselben definitiv zu entscheiden.

§. 33. Ich muſs mich nun noch über einige Punkte aus-

Digitized by Google

sprechen, über welche Controversen entstanden sind. Schon in meiner Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen etc.«, habe ich mich §. 1 bis 5 dahin ausgesprochen, dafs die Siedpunkte der Verbindungen nur bei gleicher Condensation derselben im gasförmigen Zustande zu vergleichen seyen; dafs wenigstens bei *diesen* Untersuchungen die Aequivalente aller organischen Verbindungen so anzunehmen seyen, dafs dieselben in Gasform 4 Volume ausmachen. Kopp's Ansicht ging hingegen dahin, »dafs bei analogen Verbindungen, wenn auch verschiedene Paare derselben verschiedene Condensation haben, gleicher Differenz der Zusammensetzung doch immer gleiche Siedpunktsdifferenz entspricht, dafs z. B. die Aethylverbindungen 19° höher sieden, als die entsprechenden Methylverbindungen, mag man nun Aethyl- und Methylverbindungen vergleichen, die im Gaszustand auf 4 Volume condensirt sind, oder solche, die im Gaszustand auf 2 Volume condensirt sind«.

Die einzige Thatsache, welche meiner Ansicht zu widersprechen schien, war die von Dumas beobachtete Dampfdichte der Essigsäure, welche denselben veranlafste anzunehmen, dafs das Atom der Essigsäure in Gasform auf 3 Volume condensirt seyn müsse. Durch das Studium aller übrigen Verbindungen glaubte ich mich zu der Annahme berechtigt, dafs auch die Essigsäure in Gasform 4 Volume einnehmen müsse, und dafs über die Ursache des Widerspruchs in der von Dumas gemessenen Dampfdichte auf irgend eine Weise sich eine Aufklärung ergeben würde. Kopp seinerseits, welcher der mehrfach von mir bestrittenen Ansicht zugethan war, »dafs isomere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit gleiche Siedpunkte haben sollen«, welcher das Vorhandenseyn bedeutsamer Widersprüche gegen diese Annahme zwar anerkannte, aber zugleich bemerkte: »ich weifs sie jetzt nicht zu lösen, ich weifs mir keinen Begriff davon zu machen, wie zwei Körper von gleicher Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedpunkte haben können, obschon ich diefs auch nicht geradezu für unmöglich erklären kann« (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 143),

Digitized by Google

Kopp gesteht ebendaselbst, S. 142, dafs er sich die vorhandenen Siedpunktsdifferenzen nicht erklären könne, ohne anzunehmen, dafs die Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, eben so wie die Essigsäure, im Dampfzustand auf 3 Volume condensirt sind. — Die *Erfahrung* hat seitdem vollkommen zu Gunsten meiner Ansicht *entschieden*, indem Cahours gezeigt hat, dafs Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, so wie noch einige andere Substanzen, z. B. Kümmelessenz und Anisessenz, das gemeinsam haben, dafs ihre Dampfdichte bei einer Temperatur, welche ihre Siedhitze nicht weit übersteigt, viel zu grofs beobachtet wird, dafs sie aber mit einer Condensation auf 4 Volume genau übereinstimmt, wenn sie bei Temperaturen gemessen wird, welche hinreichend weit über den Siedpunkt hinausgehen.

Kopp glaubt, gegen meine Ansicht, dafs die Siedhitze der Substanzen nur bei gleicher Condensation derselben in Gasform verglichen werden dürfe, auch darin noch einen Widerspruch zu erkennen, dafs manche Substanzen von doppelter Condensation, z. B. die oxalsauren und bernsteinsauren Aethyl- und Methylverbindungen merklich die gleichen Siedpunktsdifferenzen haben, wie analoge Substanzen von einfacher Condensation. Ich habe diesen Einwurf von Einer Seite schon im 64. Bd. dies. Annalen, S. 400 und 401, §. 17, widerlegt; ich mufs hier noch von einer anderen Seite auf denselben zurückkommen. Dieser Einwurf kann nämlich überhaupt nur dann von einigem Gewicht erscheinen, wenn man mit Kopp der irrigen Ansicht huldigt, derselben Zusammensetzungsdifferenz können bei solchen Substanzen, welche die heutige Chemie für analoge erkannt hat, nicht *verschiedene* Siedpunktsdifferenzen entsprechen (diese Ann., Bd. 65, S. 98). Dieser irrigen Ansicht entgegen mufs ich vielmehr behaupten, dafs es keine einzige Gruppe analoger Substanzen giebt, für welche sich nicht *verschiedene* Siedpunktsdifferenzen unzweifelhaft nachweisen liefsen. Sobald nun diese Thatsache anerkannt ist, verliert der oben erwähnte Einwurf Kopp's alle Bedeutung.

Einen weiteren *directen* Beweis für meine Ansicht, dafs

Digitized by Google

die Siedpunkte der Verbindungen nur bei gleicher Condensation derselben in Gasform vergleichbar sind, glaube ich im Folgenden geben zu können. Verbindet man paarweise alle Kohlenwasserstoffe, deren Dampfdichte gemessen ist (ihre Atomgewichte auf 4 Volume in Gasform bezogen), so oft sich ihre Elementarzusammensetzung nur in den Kohlenstoffatomen unterscheidet, und sucht man die entsprechenden Siedpunktsdifferenzen für jedes C_2, so findet man im Mittel nahe denselben Werth, nämlich 31° etwa, als wenn man auf dieselbe Weise den Mittelwerth für C_2 bei den Kohlenwasserstoffoxyden sucht, oder wenn man ihn bei den Chlorverbindungen, oder auch bei den Stickstoffverbindungen sucht. Stets tritt durchschnittlich eine Erhöhung von etwa 31° ein, wenn zur Elementarzusammensetzung 2 Atome Kohlenstoff hinzutreten. Diese über alle Verbindungsklassen sich erstreckende, sehr merkwürdige Regelmäfsigkeit stellt sich aber nur in dem Falle heraus, wenn alle Atomgewichte so angenommen werden, dafs sie in Gasform 4 Volume ausmachen. In der regelmäfsigen Wiederkehr eines solchen Mittelwerthes liegt zugleich auch der bündigste von allen bis jetzt geführten Beweisen für die Ansicht, dafs die Siedhitze der Substanzen von ihrer Elementarzusammensetzung in der That wesentlich abhängt, dafs namentlich dem Kohlenstoff ein bestimmter Einflufs auf die Siedhitze zukommt.

§. 34. Eine Controverse ist ferner entstanden über die Frage: ob metamere Substanzen ungleiche Siedhitze haben können oder nicht. Kopp hatte sich früher eine theoretische Ansicht von der Sache gebildet, wonach er sich nicht erklären konnte, wie metamere Substanzen *ungleiche* Siedhitze haben können. Ich hatte mir eine theoretische Ansicht von der Sache gebildet, wonach ich das Gegentheil nicht begreifen konnte, dafs Substanzen von wesentlicher chemischer Verschiedenheit identische physische Eigenschaften sollen haben können. Dafs die Siedpunkte metamerer Substanzen nicht selten um einige 80° differiren, ist nunmehr auch ohne Zweifel von Kopp anerkannt, seitdem

Digitized by Google

Cahours nachgewiesen hat, dafs die Essigsäure und die ihr analogen Säuren in Gasform auf 4 Volume condensirt sind; denn Essigsäure und ameisensaures Methyloxyd z. B. sind nun auch in Kopp's Augen metamer, was er früher bezweifelte. Die Frage ist also nur noch, ob metamere Substanzen *gleiche* Siedhitze haben können. Ich habe angenommen, sie können es nicht. Ich habe daher die nach den Beobachtungen in einigen wenigen Fällen einander nahe liegenden Siedpunkte metamerer Verbindungen, namentlich des ameisensauren Aethyloxyds nach Liebig's, und des essigsauren Methyloxyds nach Dumas's Beobachtung für verschieden angenommen. Kopp bemerkt mir nun in seiner jüngsten Kritik (diese Annal., Bd. 65, S. 98), dafs sowohl Liebig, der eine der genannten Beobachter, als Dumas, der andere derselben, meinen, die Siedpunkte beider Substanzen seyen gleich. Er fügt bei dieser Gelegenheit (ebendaselbst, S. 98) hinzu: »Aber Schrödern gilt seine vorgefafste Meinung sicher mehr als dieses Zeugnifs, und er traut sich ein richtigeres Urtheil über die Beobachtungen eines Anderen zu, als diesem selbst.« Diese unfreundliche und zugleich unartige Bemerkung hätte mir Kopp ersparen können, denn ich habe die Meinung von Dumas und Liebig in diesem Betreff einerseits nicht gekannt, andererseits nicht kennen können, da sie meines Wissens nicht öffentlich ausgesprochen ist. Ich bescheide mich gern solchen Autoritäten gegenüber. Gleichwohl kann ihre *Meinung* in der Wissenschaft nicht entscheiden. Thatsache ist, dafs die wirkliche *Gleichheit* der Siedpunkte der beiden obengenannten Substanzen durch die bisherigen Beobachtungen *nicht* gehörig, *nicht* sorgfältig constatirt ist. Eine strenge wissenschaftliche Vorurtheilslosigkeit verlangt daher, dafs man die völlige Gleichheit dieser Siedpunkte, von denen der eine zu 58° und 62°, der andere zu 53° und 56° beobachtet ist, weder läugne noch behaupte. Da indefs so gewichtige Autoritäten die vorhandenen Beobachtungen anders auslegen, als ich es gethan habe, so werde ich die Discussion über diese Frage nicht fortsetzen, bis eine Revision

Digitized by Google

der Beobachtungen in der *Absicht* stattgefunden haben wird, zu untersuchen, ob metamere Substanzen in der That gleiche Siedpunkte haben können. Mit dieser Frage steht und fällt bekanntlich auch meine Ansicht, dafs die Siedhitze über die Molecularconstitution der Verbindungen in allen Fällen wesentliche Aufschlüsse zu ertheilen geeignet sey. Ich werde daher die Discussion auch über diese Frage bis dahin aussetzen, dafs über jene entschieden ist. Nur ein Paar Bemerkungen kann ich bei dieser Gelegenheit nicht unterdrücken. In den Entgegnungen Kopp's auf meine dahin gehörigen Betrachtungen scheint mir derselbe ein viel zu grofses Gewicht auf die in der Chemie bisher geltend gemachten Ansichten von der rationellen Constitution der Verbindungen zu legen. Schon jetzt haben meiner Ueberzeugung nach Gerhardt und Laurent gezeigt, dafs von diesen Ansichten im Einzelnen wenig oder Nichts Bestand haben wird. Schon aus dem Umstande, dafs alle organischen Aequivalente halbirt werden können, folgt dieses. Andererseits haben die genannten Chemiker aber auch keine neuen Ansichten über die rationelle Constitution der Verbindungen aufgestellt, welche allgemein anerkannt worden wären, so dafs die Chemie meiner Meinung nach zur Zeit ohne irgend welche für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft genügend begründete Ansichten von der rationellen Constitution der Verbindungen ist. Nimmt man die am besten untersuchten Substanzen, z. B. den Alkohol, so findet man fast so vielerlei Ansichten über seine rationelle Constitution, als es chemische Schulen giebt; eine jede dieser Ansichten hat Gründe für sich; aber eine jede hat auch Gründe gegen sich. Alles was die Chemie in dieser Hinsicht Bleibendes besitzt, sind Analogieen in den Zersetzungsproducten, in den Verbindungsreihen, in den gegenseitigen Reactionen der Substanzen. Aber auch diese Analogieen sind vielfach mangelhaft, vielfach mit Täuschungen untermischt, theils wegen der grofsen Mannichfaltigkeit von Metamerien, welche die Natur darbietet, namentlich aber wegen des aufserordentlichen Einflusses, welchen kleine Beimengungen frem-

Digitized by Google

der Substanzen selbst in unwahrnehmbarer Quantität auf Zersetzungs- und Verbindungserscheinungen auszuüben im Stande sind; wegen der Veränderlichkeit aller Reactionen mit der Temperatur, und wegen des Umstandes, dafs die Analogieen im strengsten Sinne nur bei *ungleichen* Temperaturen und Pressungen statthaben können, die für alle einzelnen Substanzen andere, aber nicht nur unbekannte, sondern häufig auch nicht erreichbare sind. Es würde sich z. B. eine, bei den jetzigen Hülfsmitteln nicht wahrzunehmende, Analogie zweier Substanzen herausstellen, wenn man die Eine bei gewöhnlicher Temperatur, die andere bei etwa 100° unter 0° der Einwirkung gleicher Agentien aussetzte. Da man das nicht kann, so bleibt die Analogie unerkannt. Ich war deshalb, und bin noch heute der Ansicht, dafs das Studium irgend einer den Substanzen *inhärenten physischen* Eigenschaft, die sich *messen* läfst, über die Molecularconstitution der Verbindungen gründlichere und bessere Aufschlüsse geben müsse, als alle aus Zersetzungserscheinungen, Verbindungsweisen und Reactionen abgeleiteten Betrachtungen, da sich alle diese Erscheinungen weder *messen*, noch unter analogen Bedingungen vergleichen, noch von den Einwirkungen unzähliger Zufälle befreien lassen. Eine solche Frucht hoffe ich auch von dem Studium der Siedhitze oder Dampfelasticität und Dampfdichte. Wenn mir aus diesem Studium gleich von vorn herein mit grofser Wahrscheinlichkeit hervorging, dafs z. B. bei den meisten Alkoholen und ihren entsprechenden Säurehydraten alle Elemente in den am häufigsten wahrzunehmenden Zuständen enthalten sind, mit Ausnahme der Elemente Eines Atomes Wasser $= H_4 O_2$, und namentlich des darin enthaltenen Sauerstoffs, dafs er darin in einem anderen Zustande enthalten seyn müsse, als in den Aetherarten, während die übrigen Elemente sich im gleichen Zustande in beiden Verbindungsreihen finden u. s. f. (§. 16, 18 und die folgenden meiner mehr erwähnten Schrift: »Die Siedhitze etc.), so war mir damit wenigstens die Aussicht eröffnet, zur Erlangung eines präciseren, eines bestimmte-

Digitized by Google

ren Wissens über die Molecularconstitution der Verbindungen, als die Annahme von hypothetischen Radicalen, deren Existenz sich nicht erweisen läfst, oder von Substitutionstheorien, wonach z. B. das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spielen soll, und dergleichen mehr, je gewähren kann. Solche Theorien haben ihren unbestreitbaren Werth dadurch, dafs sie die Motive zu practischen Untersuchungen werden, aber über die Molecularconstitution der Verbindungen, über das innere Wesen derselben enthalten sie keine Wahrheit. Darüber werden uns nur die inhärenten, die physischen und mefsbaren Eigenschaften Aufschlufs geben.

Ich gestehe übrigens meinem unermüdlichen Kritiker, dem Hrn. Prof. Kopp, gerne zu, dafs ich mich durch die Aussicht, die ich eröffnet sah, zu allzugrofser Begeisterung, und in Folge davon in manchen Einzelheiten zu Betrachtungen habe hinreifsen lassen, die zwar sehr viel Wahres enthalten mögen, aber doch wenigstens noch zu frühzeitig und zu gewagt erscheinen dürften, und daher keinen Anspruch auf Anerkennung machen konnten. Dahin möchte ich namentlich rechnen, was ich in meiner mehr erwähnten Schrift über die Constitution einiger Kohlenwasserstoffe vermuthungsweise auszusprechen mich verleiten liefs.

§. 35. Zu einem dritten Controverspunkte giebt eine Ansicht von Kopp Anlafs, die er in seiner jüngsten Kritik (diese Ann., Bd. 65, S. 98) wiederholt, wie folgt, ausspricht: »Da nun Schröder glaubt, metamere Substanzen müfsten ungleiche, wenn auch nur wenig verschiedene Siedpunkte haben, so verleitet ihn diese vorgefafste Meinung zu der eben so consequenten als unrichtigen Ansicht: derselben Zusammensetzungsdifferenz können bei analogen Substanzen ungleiche, und zwar nur um sehr wenig verschiedene, Siedpunktsdifferenzen entsprechen« (das, »und zwar nur um sehr wenig verschiedene« ist hier unnöthig, denn diese Verschiedenheiten in den Siedpunktsdifferenzen analoger Substanzen können mehr als 100° betragen). Kopp spricht durch das Angeführte die schon früher von ihm vertheidigte Ansicht aus, dafs die Siedpunktsdifferenzen analo-

Digitized by Google

loger Substanzen bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz stets genau gleich seyn müssen. Dieſs ist nun die »vorgefaſste Meinung« Kopp's, welche durch alle bis jetzt bekannten Gruppen analoger Substanzen auf das Bündigste widerlegt wird; sie ist unrichtig, wenn man, wie es bei diesen Untersuchungen nothwendig ist, alle Substanzen auf gleiche Condensation in Gasform bezieht, — sie ist noch unrichtiger, wenn man, wie Kopp, verschiedene Condensationen zuläſst. Daſs sie unrichtig ist, dafür eben habe ich im Bd. 64 dies. Ann., S. 96 bis 112, eine Reihe von Belegen gegeben, indem ich gezeigt habe, daſs alle bis jetzt beobachteten Reihen analoger Substanzen, welche sich um Ein oder mehrere Aequivalente des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden, in Rücksicht auf ihre Siedpunktsdifferenzen in *mehrere* Gruppen zerfallen, wenn man dieselben unbefangen, ohne alle theoretische Ansicht, selbst in Rücksicht auf die Condensation in Gasform, nach ihren beobachteten Siedpunktsdifferenzen zusammenstellt. Ich habe z. B. gezeigt, daſs die Siedpunkte der Säurehydrate und der entsprechenden Aethylätherarten in Einer Gruppe um 46°, in einer anderen um 30° bis 32° differiren, daſs viele andere Differenzen aber weder der einen noch der anderen Gruppe angehören können; ich muſs jedoch hier auf jenen Aufsatz verweisen. An sieben Stellen hält mir nun Kopp, Bd. 65, S. 89 bis 101, dieser Annalen, ungefähr in der gleichen freundlichen Weise, wie in der oben citirten Stelle, eine »vorgefaſste Meinung« vor, in seiner Kritik eines Aufsatzes, in welchem ich mich jeder theoretischen Ansicht, selbst der gegründetsten in Betreff der Condensationen in Gasform, enthalten habe, bloſs um empirisch die Gruppen zu suchen, in welche die Siedpunktsdifferenzen analoger Substanzen zerfallen, und Kopp's »vorgefaſste Meinung« (ohne das unfreundliche Wort zu brauchen), daſs diese Differenzen stets gleich seyen, zu widerlegen. Ich werde den Beweisen, die ich a. a. O. gegeben habe, jetzt noch neue hinzufügen.

§. 36. Die Anzahl der Amylätherarten, welche unter-

Digitized by Google

sucht sind, hat sich indessen vermehrt. Sie zerfallen im Vergleich zu den entsprechenden Aethylätherarten wenigstens in *drei* bestimmt verschiedene Gruppen; bei vorurtheilsloser Betrachtung in noch mehrere.

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Essigsaures Aethyloxyd	71°, Thénard; 74°, Dumas	51° bis 54°
Essigsaures Amyloxyd	125°, Cahours	
Alkohol	78°, Gay-Lussac	54° bis 56°
Fuselöl	132°, Dumas und Cahours	
	134°, Rieckher	
Aethyljodid	65°, Gay-Lussac	55°
Amyljodid	120°, Cahours	
Essigsäure	114°, Mitscherlich	55° bis 61°
	120°, Liebig	
Valeriansäure	175°, Dumas und Stas	
Essigsaures Aethyloxyd	71°, Thénard; 74°, Dum.	60° bis 63°
Valeriansaures Aethyloxyd	134°, Otto	
Valeriansaures Aethyloxyd	134°, Otto	62°
Valeriansaures Amyloxyd	196°, Balard	

Die Unterschiede in den Siedpunktsdifferenzen sind hier nicht so grofs, dafs man die genannten Paare nicht in Eine Gruppe setzen könnte. Meine Ansicht ist es zwar nicht, dafs obige Differenzen alle völlig gleich seyn müssen; ich glaube, dafs sie wirklich um so viel differiren, als die Beobachtungen andeuten, um 5° bis 8° etwa. Mag man darüber anderer Meinung seyn, so kann man doch für die nachfolgenden Paare nicht die gleiche Siedpunktsdifferenz annehmen.

Aldehyd	22°, Liebig	74°
Valeraldehyd	96°, Gaultier de Claubry	
Salpetrigsaures Aethyloxyd	16°, Liebig; 21°, Dumas	75° bis 80°
Salpetrigsaures Amyloxyd	96°, Balard	
Aethylmercaptan	36°, Liebig	81° bis 89°
Amylmercaptan	117°, Krutzsch; 125°, Bal.	

Digitized by Google

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Chloräthyl	11°, Thénard	91°
Chloramyl	102°, Cahours	

Es liegt doch wahrlich auf platter Hand, dafs die Siedpunktsdifferenz bei diesen Paaren eine gröfsere ist, als bei den vorhergehenden. Nach Kopp soll nun der Siedpunkt der Aethyl- und Amylverbindungen *stets* um 57° differiren, d. i. $3 \times 19°$ für 3 Atome $C_2 H_4$, um welche sich diese Verbindungen ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden. Die beiden letzteren Paare waren Kopp bekannt. »Den Grundsätzen gemäfs, die Kopp in einem solchen Falle leiten, schliefst er — nicht, dafs seine vorgefafste Meinung irrig sey, sondern, dafs die Thatsachen, die seiner vorgefafsten Meinung widersprechen, unrichtig seyen« (Kopp, Bd. 65, S. 97 d. Ann.; ich habe nur den Namen Schröder in Kopp verändert, sonst wäre mir eine so unfreundliche Aeufserung nicht in den Sinn gekommen).

In Betreff des Chloramyls, dessen hoher Siedpunkt nicht mit Kopp's vorgefafster Meinung übereinstimmt, bemerkt derselbe in der That (Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 50, S. 136): »Wenn das Chloramyl in Dampfform eine andere Condensation zeigt, als das Chloräthyl, so ist die Abweichung erklärlich«. Die Beobachtung von Krutzsch für Amylmercaptan giebt ebenfalls eine zu grofse Differenz nach Kopp's vorgefafster Meinung; er bemerkt (a. a. O. S. 135): »Aus Krutzsch's Mittheilungen scheint indefs hervorzugehen, dafs diese Bestimmung nicht an der reinen Verbindung gewonnen wurde, sondern an einem Präparate, für welches die Analyse fast ein halb Procent Wasserstoff in Vergleich mit der Berechnung zu wenig gab, und somit scheint diese Angabe nicht geeignet, die Constanz der Siedpunktsdifferenz zwischen den entsprechenden Amyl- und Aethylverbindungen zu widerlegen«. Seitdem hat nun Balard die Bestimmung am reinen Präparate wiederholt, und findet den Siedpunkt noch *höher*. Wird es auch jetzt noch ein Mittel geben, die Unsicherheit der Beobachtungen zu

Digitized by Google

Hülfe zu rufen, damit die Constanz der Siedpunktsdifferenzen nicht widerlegt werden könne? Mir scheint, diese müfste doch erst bewiesen seyn, ehe sie zu widerlegen wäre. Aber sie war nie bewiesen, sondern meiner Ansicht nach von Anfang widerlegt, und wird um so gründlicher widerlegt werden, je besser und zahlreicher die Beobachtungen seyn werden.

Die vier vorhergehenden Paare scheinen selbst wieder in zwei Gruppen zu zerfallen, sie lassen sich nicht wohl vereinigen. Eine dritte, oder vierte, oder vielleicht fünfte Gruppe bilden endlich die folgenden Paare, welche in Gasform die doppelte Condensation zeigen, deren Siedpunktsdifferenz also halbirt werden mufs, wenn sie mit den vorhergehenden vergleichbar werden soll.

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Aethyläther	36°, Gay-Lussac	$\frac{75 \text{ bis } 76}{2} = 37°$ b. 38°
Amyläther	111° bis 112°, Balard	
Oxalsaures Aethyloxyd	183° b. 184°, Dumas u. Boull.	$\frac{78 \text{ bis } 79}{2} = 39°$
Oxalsaures Amyloxyd	262°, Balard	

Ist auch hier nur eine Unsicherheit der Beobachtungen die Ursache, dafs sich diese Gruppe von allen vorhergehenden Paaren gänzlich unterscheidet? —

§. 37. Einen recht sprechenden Beweis, dafs die Siedpunktsdifferenzen analoger Verbindungen von gleicher Zusammensetzungsdifferenz *nicht* constant sind, liefert der Vergleich der Aldehyde mit ihren entsprechenden Säuren.

Aldehyd d. Oenanthyls.	155° bis 158°, Bussy	—7° bis —10°
Oenanthylsäure	148°, Tilley	
Aldehyd d. Cuminsäure	220°, Gerhardt u. Cahours	30°
Cuminsäure	250°, Gerhardt u. Cahours	
Aldehyd d. Benzoësäure	180°, Laurent	59°
Benzoësäure	239°, Mitscherlich	
Aldehyd d. Buttersäure	95°, Chancel	69°
Buttersäure	164°, Pelouze und Gélis	
Aldehyd der Valerians.	96°, Gaultier de Claubry	79°
Valeriansäure	175°, Dumas und Stafs	

Digitized by Google

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Aldehyd der Essigsäure	22°, Liebig	92° bis 98°
Essigsäure	114°, Mitscherl.; 120°, Lieb.	
Aldehyd der Chloressigsäure, Chloral	94°, Dumas	101° bis 106°
Chloressigsäure	195° bis 200°, Dumas	

Diese sämmtlichen Paare unterscheiden sich in ihrer Elementarzusammensetzung um 2 Atome Sauerstoff; sie sind, so weit ihre Dampfdichte beobachtet ist, sämmtlich auf 4 Volume in Gasform condensirt, und diejenigen von den genannten Substanzen, bei welchen die Dampfdichte nicht beobachtet ist, haben allen Analogien zufolge die gleiche Condensation. Die genannten Paare sind so sicher analoge Körper, als irgend welche andere; aber nur zwei Differenzen, nämlich die von Essigsäure und Chloressigsäure mit ihren Aldehyden, stimmen überein, alle anderen sind verschieden und liegen um 116° aus einander. Ist auch hier die Unsicherheit der Beobachtungen grofs genug, um anzunehmen, die vorstehenden Widersprüche seyen nicht geeignet, Kopp's Entdeckung, dafs analoge Substanzen stets gleiche Siedpunktsdifferenzen haben, zu widerlegen? — Aber vielleicht wird Kopp's vorgefafste Meinung hier die Erklärung abgeben, die genannten Substanzen seyen nicht analog? —

Kopp hat das unstreitige Verdienst, auf die *häufige* Uebereinstimmung der Siedpunktsdifferenzen analoger Substanzen zuerst die Aufmerksamkeit gehörig hingelenkt zu haben; dafs diese Uebereinstimmung *beständig* sey, war jedoch von Anfang an nichts anderes, als eine vorgefafste Meinung, und ist mir auch niemals anders erschienen.

§. 38. Ich mufs nun noch einmal auf einen anderen, mit den vorhergehenden Betrachtungen im nächsten Zusammenhange stehenden Controverspunkt zurückkommen. Ich habe schon in meiner Schrift: »die Siedhitze etc.«, §. 34, darauf aufmerksam gemacht, dafs die entsprechenden Aethyl- und Methylätherarten in ihren Siedpunkten regelmäfsig um

Digitized by Google

weniger sich unterscheiden, als die analogen Verbindungen der Essigsäure und Ameisensäure. In diesen Annalen, Bd. 64, S. 96 bis 102, habe ich die gleiche Bemerkung wiederholt: dafs die ameisensauren und essigsauren Verbindungen eine Differenz von 21° zeigen, während die Aethyl- und Methyläther arten nur um 16° etwa differiren. Die Differenz 21° für jedes C_2H_4, um welches sich analoge Substanzen in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, habe ich auch noch für die Buttersäure und ihre Verbindungen, so wie für mehrere andere Fälle nachgewiesen. Dies ist es nun hauptsächlich, was Kopp in seiner mehrerwähnten jüngsten Kritik *wiederholt* bestreitet. »Warum«, sagt er, »häuft Schröder unnöthige Annahmen? warum will er nachweisen, dafs der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_4 verschiedene Siedpunktsdifferenzen, im Werthe von 16° und 21°, angehören können?« .... »Diese Behauptungen, dieses scheint mir aufser Zweifel, sind nicht die Früchte eines aufmerksamen und unbefangenen Studiums der Beobachtungen, sondern die einer vorgefafsten Meinung«. Ich werde zeigen, dafs das Umgekehrte die Wahrheit ist.

Zunächst habe ich zu bemerken, dafs mich Kopp in seiner Entgegnung mit Recht darauf aufmerksam macht, dafs ich Mitscherlich's Beobachtung des Siedpunkts der Essigsäure zu 114° nicht gehörig berücksichtigt hätte. Wenn Mitscherlich's Beobachtung des Siedpunkts 114°, die meiner Aufmerksamkeit entgangen war, genauer ist, als die Beobachtung von Dumas und von Liebig zu 120°, so unterscheiden sich Ameisensäure und Essigsäure allerdings eben so, wie eine grofse Zahl von Methyl- und Aethyläther arten. In diesem speciellen Falle bleibt die Frage also *unentschieden*. Dies ändert aber nichts an der Richtigkeit meiner allgemeinen Wahrnehmung, dafs einer Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_4 in den Säurehydraten und ihren Aetherverbindungen in der Regel und im Durchschnitt die Siedpunktsdifferenz 20° bis 22° entspricht, während die Siedpunkte analoger Methyl- und Aethyläther arten *stets* weniger, und in der Regel wie im Durchschnitt

Digitized by Google

nur 11° bis 16° differiren. Um mich zu widerlegen, hebt Kopp die einzige Säure heraus, von der ich nie verkannt habe, dafs sie allein von der Regel, die ich wahrgenommen habe, in etwas abzuweichen scheint, nämlich die Valeriansäure. »Der Siedpunkt der Ameisensäure $= C_2H_4O_4$«, sagt er, »ist 99°, der des Valeriansäurehydrats $= C_2H_4O_4 + 4(C_2H_4)$ ist 175°; die Siedpunktsdifferenz ist also 76° für die Zusammensetzungsdifferenz $4(C_2H_4)$, die für C_2H_4 ist also 19°«. Da ich nun für C_2H_4 die Siedpunktsdifferenz 21° aus dem Verhältnifs der ameisensauren und essigsauren, so wie der buttersauren und anderer Verbindungen entnehme, bemerkt mir Kopp (diese Ann., Bd. 65, S. 94): »So meint Schröder, indem er zu gleicher Zeit den Fehler begeht, von kleinen Differenzen auf gröfsere zu schliefsen, was er für sicherer zu halten scheint, als wenn ein Anderer von grofsen Differenzen auf kleine schliefst etc.« Ich habe das *nicht* gethan, da ich die Valeriansäure nicht in Eine Reihe mit der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure gestellt habe. Ich befolge aber jetzt den ganz vortrefflichen Rath Kopp's, von gröfseren Differenzen auf kleinere zu schliefsen, so wie ich es schon früher von Seiten der Buttersäure gethan hatte, weil seitdem die Caprons äure und die Caprylsäure beobachtet sind, welche mit jenen anderen Säuren in Eine Reihe gehören. Es ergeben sich folgende Relationen:

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_2H_4O_4$, Ameisensäure	99°, Liebig	$\frac{103 \text{ b. } 110}{5} = 21° \text{ b. } 22°$
$C_{12}H_{24}O_4$, Capronsäure	202° bis 209°, Fehling	
$C_2H_4O_4$, Ameisensäure	99°, Liebig	$\frac{137 \text{ b. } 141}{7} = 20°$
$C_{16}H_{32}O_4$, Caprylsäure	236° bis 240°, Fehling	
$C_6H_{12}O_4$, ameisensaures Aethyloxyd	53°, Liebig 56°, Döbereiner	$\frac{106 \text{ b. } 109}{5} = 21° \text{ b. } 22°$
$C_{16}H_{32}O_4$, capronsaures Aethyloxyd	162°, Fehling	
$C_6H_{12}O_4$, ameisensaures Aethyloxyd	53°, Liebig 56°, Döbereiner	$\frac{158 \text{ b. } 161}{7} = 22° \text{ b. } 23°$
$C_{20}H_{40}O_4$, caprylsaures Aethyloxyd	214°, Fehling	

Digitized by Google

Substanz.	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
$C_4H_8O_4$, ameisensaures Methyloxyd $C_{14}H_{28}O_4$, capronsaures Methyloxyd	36° bis 38°, Dumas und Péligot 150°, Fehling	$\frac{113}{5}$ = 22° bis 23°

Der Schluſs von gröſseren Differenzen auf kleinere bestätigt also vollkommen meine Ansicht. Aber Kopp hat ohne Zweifel diese Beobachtungen noch nicht gekannt, sonst würde er mir nicht auf die angegebene Weise erwiedert haben? — Man irrt. Wenige Seiten weiter (a. a. O. S. 99) sagt er: »Die Ansicht, die ich entwickelte, daſs analoge Substanzen, welche in ihrer Zusammensetzung um $x.(C_2H_4)$ verschieden sind, in der Regel um $x.19°$ differirende Siedpunkte haben, bestätigen neuere Beobachtungen fortwährend. Das Ameisensäurehydrat siedet bei 99°; für das Capronsäurehydrat würde also der Siedpunkt $99+5\times19=194°$, für das Caprylsäurehydrat der Siedpunkt $99+7\times19=232°$ zu erwarten seyn. Fehling hat für das erstere 202°, für das letztere 236° beobachtet«. Nicht nur wendet hier Kopp seine irrige vorgefaſste Meinung auf neue Beobachtungen an, ohne sie mit Rücksicht auf meine entgegenstehende Ansicht, die er so eben bekämpft, zu prüfen, sondern er giebt auch die Beobachtungen nicht völlig gewissenhaft wieder. Fehling hat den Siedpunkt der Capronsäure *nicht* zu 202° beobachtet, sondern er sagt, sie kommt bei 202° in's Sieden, der Siedpunkt steigt bald bis 206° und 209°, und bei dieser Temperatur geht bei weitem der gröſste Theil der Säure über. Von der Caprylsäure sagt er, sie siedet bei 236°, der Siedpunkt steigt, während der gröſste Theil überdestillirt, auf 238°, und endlich auf 240°.

Vergleicht man nun andererseits alle entsprechenden Methyl- und Aethylätherarten mit Rücksicht auf ihre Condensation in Gasform, so erhält man für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_4 nach der Reihe die nachfolgenden Siedpunktsdifferenzen, 8°, 8°, 9° bis 10°, 11° bis 12°, 12°, 13° bis 16°, 15° bis 17°, 12° bis 18°, 14° bis 18°,

Digitized by Google

15°, 16°, 15° bis 25°, 19°. Das Mittel ist 14°; die äufsersten Gränzen sind 8° und 19°. Während sie also bei den Säurehydraten und ihren Aetherverbindungen, wenn man, wie Kopp mit Recht verlangt, aber nicht selbst befolgt, von den gröfseren Differenzen auf die kleineren schliefst, 20° bis 23° ist, während die *kleinste* dort beobachtete Differenz doch noch 19° ist, nämlich für die Valeriansäure, deren Ausnahmsstellung ich stets anerkannt habe, die mittlere Differenz aber 21°, so ist bei den Aethyl- und Methylätherarten die *gröfste* überhaupt beobachtete Differenz nur 19°, die mittlere aber 14°. Behaupten wollen, dafs diese Differenzen identisch seyen, kann nur einer vorgefafsten Meinung zu lieb geschehen; einem Anderen, welcher diese Unterschiede unbefangen wahrnimmt, ohne sich dieselben erklären zu können, vorwerfen, dafs er nur einer vorgefafsten Meinung zu lieb nicht vorhandene Unterschiede »nachweisen *wolle*«, zeigt eben so sehr von Verblendung, als es ungerechterweise geschieht.

§. 39. Es giebt noch einen anderen Weg, die Thatsache festzustellen, dafs der Kohlenwasserstoff $C_2 H_4$ als Bestandtheil der *Säuren* eine *gröfsere* Erhöhung des Siedpunkts hervorbringt, als wenn derselbe Bestandtheil eines Aethers ist. Es giebt jetzt sechs Paare von metameren Substanzen, zusammengesetzten Aetherarten, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Dampfdichtigkeit sich nur dadurch unterscheiden, dafs die Eine Substanz jedes Paares mehr Atome des Kohlenwasserstoffs $C_2 H_4$ als Bestandtheil ihrer Säure enthält, als die andere, und eben so viele Atome des gleichen Kohlenwasserstoffs weniger als Bestandtheil ihres Aethers, als die andere. In allen diesen Fällen, ohne Ausnahme, ist der Siedpunkt der ersteren *höher* beobachtet worden, als der Siedpunkt der letzteren. Ich stelle diese metameren Paare hier zusammen:

Digitized by Google

	Beobachteter Siedpunkt.	Differenz.
Aethyloxyd	53°, Liebig; 56°, Döbereiner.	2° bis 9°
Methyloxyd	58°, Dumas und Peligot 62°, Reichenbach	
essigsaures Amyloxyd	125°, Cahours	9°
valerians. Aethyloxyd	134°, Otto	
essigsaures Amyloxyd	125°, Cahours	25°
caprons. Methyloxyd	150°, Fehling	
valerians. Aethyloxyd	134°, Otto	16°
caprons. Methyloxyd	150°, Fehling	
valerians. Amyloxyd	196°, Balard	18°
capryls. Aethyloxyd	214°, Fehling	
oxalsaur. Aethyloxyd	183 b. 184°, Dum. u. Boullay	14° bis 15°
bernsteins. Methyloxyd	198°, Fehling	

In allen vorstehenden Paaren metamerer Substanzen enthält stets die vorausgehende zusammengesetzte Aetherart weniger Atome des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 in ihrer Säure, mehr in ihrem Aether, als die nachfolgende zusammengesetzte Aetherart. Stets ist auch der Siedpunkt der vorausgehenden zusammengesetzten Aetherart *niedriger* beobachtet worden, als der Siedpunkt der nachfolgenden. Berechnet man, um wie viel der Einfluſs von C_2H_4 gröſser ist, wenn es Bestandtheil der Säure, als wenn es Bestandtheil des Aethers ist, so findet man nach der Reihe um 5°, 3°, 6°, 16°, 6°, 7°, aus obigen Relationen, im Mittel um 7°. Nimmt man den Einfluſs von C_2H_4 als Bestandtheil der Säuren zu 21°, wie ich es gethan habe, so berechnet sich der Einfluſs von C_2H_4 als Bestandtheil des Aethers zu 14°; das ist aber genau der Mittelwerth aus allen Siedpunktsdifferenzen der entsprechenden Methyl- und Aethylätherarten. Nach Kopp's vorgefaſster Meinung sollen nun die Siedpunkte aller obigen Paare völlig gleich seyn, obgleich sie stets in gleichem Sinne differiren, und obgleich diese Differenzen bis zu 25° gehen. Zu seiner Stütze ruft er die Meinung von Liebig und Dumas zu Hülfe. So gern ich mich nun solchen Autoritäten gegenüber bescheide, so kann ich doch nicht umhin, zu bemer-

Digitized by Google

ken, dafs mir aus dem Zusammenhang aller vorstehenden Relationen, ihrer Meinung entgegen, die *Ungleichheit* der Siedpunkte metamerer Substanzen erwiesen scheint.

§. 40. Ich habe von Anfang bestritten, dafs Verbindungen, welche die heutige Chemie analoge nennt, stets gleiche Siedpunktsdifferenzen haben. Ich habe dieſs namentlich 1843 auch aus der Rücksicht gethan, weil bei den deshalb gegebenen Untersuchungen nicht die gehörige Rücksicht auf die Condensationen in Gasform genommen war. Niemals aber habe ich »Regelmäfsigkeiten in den Siedpunkten organischer Verbindungen« bestritten, wie mir Kopp, Bd. 65, S. 97 dieser Annalen, vorwirft.

Man wird aber fragen, was ich mir denn nun für eine Vorstellung von den häufig gleichen Siedpunktsdifferenzen mache, wenn sie bei analogen Verbindungen gleichwohl sehr verschieden seyn können? —

Ich lege auf die Ansicht, welche ich mir in dieser Beziehung gemacht habe, keinen grofsen Werth, sofern sie nicht durch Thatsachen von der Zukunft bestätigt werden sollte. Meiner jetzigen Ansicht nach wird die Schwierigkeit, sich von diesen verschiedenen Siedpunktsdifferenzen analoger Verbindungen einen Begriff zu machen, durch die Entdeckung zahlreicher, bis jetzt nicht beachteter oder nicht bekannter Metamerien ihre Lösung finden. Man wird z. B. eine Säure finden, welche der Valeriansäure metamer ist, welche mit ihr vielfache Eigenschaften nahe gemein hat, und welche sich zur Ameisensäure vollkommen eben so verhält, wie die Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure und Caprylsäure, was bei der jetzt bekannten Valeriansäure nicht ganz der Fall ist. Ich möchte das in diesem speciellen Falle nicht voraus verkündigen, aber ich halte solche Metamerien für möglich und für wahrscheinlich. Beobachtungen, welche auf das Vorhandenseyn von Metamerien hindeuten, bei welchen nur geringe Siedpunktsdifferenzen stattfinden, liegen in Menge vor. Es begegnet häufig, dafs Substanzen ihre physischen Eigenschaften ändern, wenn sie aus Verbindungen ausgeschieden werden. Terpentinöl und Dragonöl z. B. verbinden sich mit Schwefelsäure. Aus dieser Verbindung aus-

Digitized by Google

geschieden, haben sie sich in metamere und isomere Substanzen verwandelt. Metamerien scheinen sich bilden zu können bei unzähligen katalytischen Einflüssen, während der Destillation in Berührung selbst nur mit dem Glase. Die meisten organischen Verbindungen hat man nur nach Einer Präparationsmethode erhalten, oder näher untersucht. Ihre physischen Eigenschaften hat man meist zu wenig geprüft, und namentlich in Betreff der Siedpunktsbestimmungen hat man sich allzusehr mit nur annähernden Uebereinstimmungen begnügt, auf kleinere Unterschiede in den beobachteten Siedpunkten oft fälschlich für identisch gehaltener Substanzen kein gehöriges Gewicht gelegt, der Ursache derselben nicht näher nachgeforscht. Eine grofse Zahl von Metamerien kann daher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen seyn.

Solche und viele andere Betrachtungen machen mich geneigter, von Verbindungspaaren dann anzunehmen, dafs sie völlig analog sind, wenn ihre physischen Eigenschaften, z. B. ihre Siedpunkte, die gleiche gesetzmäfsige Relation zeigen, als umgekehrt, Verbindungspaare für völlig analog zu halten, welche die heutige Chemie als solche annimmt, wenn gleich ihre Siedpunkte in ungleichem Verhältnisse stehen.

§. 41. Ich habe noch mit ein Paar Worten die sonderbaren Ideen zu berühren, welche Löwig in Betreff der Siedpunkte der organischen Verbindungen in diesen Annalen, Bd. 64, S. 578 bis 523, aufstellt. Ich habe schon am Schlusse meiner jüngsten Abhandlung, S. 403 desselben Bandes dieser Annalen, ausgesprochen, auf welchem Grundirrthum seine Ansichten, wie er sie in seiner organischen Chemie niedergelegt hat, beruhen. Da sie sich seitdem reproducirt haben, so mufs ich es deutlicher thun, als dort. Um ihre Nichtigkeit darzuthun, dazu genügt eine kleine Bemerkung:

Wenn man die Siedpunkte der organischen Verbindungen in Fahrenheit'schen Graden ausdrückt, und Löwig's Rechnungen Schritt für Schritt wiederholt, so treffen alle die Regelmäfsigkeiten nicht mehr ein, welche er entdeckt hat. Diefs genügt. Auf Einzelheiten einzugehen, ist überflüssig.

Digitized by Google

(Die normalen Einflüsse der Elemente, welche ich abgeleitet habe, berechnen sich in Fahrenheit'schen Graden für C_2 zu 56°, für O_2 zu 53°, für H_2 zu −18°; die Constante, welche von der Summe der Einflüsse der Elemente abzuziehen ist, wird nach Fahrenheit'scher Scala =92°.)

Eine ähnliche Bemerkung, wie die obige, mufs ich hier gelegenthich in Betreff von Löwig's Theorie der Atomvolume der flüssigen organischen Verbindungen machen.

Das Princip, welches ich im Jahre 1840 (diese Annalen, Bd. 50, S. 554) aufgestellt habe, ist:

Das Atomvolum einer Verbindung ist die Summe der Volume, welche ihren Elementen zukommen. Jedes Element existirt jedoch in verschiedenen Verbindungsgruppen in ungleichen Condensationszuständen etc. Das Gesetz, welches ich für die verschiedenen Condensationszustände jedes Elementes damals glaubte aufstellen zu können, ist mit Recht als noch nicht hinreichend erwiesen nicht anerkannt worden. Im Uebrigen hat sich das von mir aufgestellte Princip seitdem vielfach fruchtbar erwiesen.

Löwig nimmt nun jenes Princip nicht nur, sondern auch das Condensationsgesetz an, wie ich es damals aufgestellt hatte. Er fügt noch das neue, und nach dem jetzigen Stande unseres Wissens irrige Princip hinzu, dafs die Atomvolume der organischen Verbindungen in einfachen Verhältnissen zu ihren Atomgewichten stehen.

Aber wie wendet er nun das obige Princip an?

Ein Atom Sauerstoff soll, seinen Ansichten zufolge, z. B. in der Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure u. s. w., auf das Volum Null condensirt seyn! Dieses Volum addirt er dann in aller Form zu den mit den Atomgewichten in einfachen Verhältnissen stehenden Volumen der übrigen Elemente! Das ist so sehr ein Unsinn an sich selbst, dafs man ihn zu seiner Widerlegung nur herauszuheben braucht.

Vor einer solchen Anwendung möchte ich das von mir aufgestellte, sehr fruchtbare Princip feierlich verwahren.

Mannheim, den 27. Juli 1845.

Digitized by Google

V. *Ueber die Natur des Ozons;* *von C. F. Schoenbein.*

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dafs zur Bildung des Ozons auf chemischem Wege die Anwesenheit von freiem Wasser und freiem Sauerstoff unerläfslich nothwendig ist, dafs das Ozon, in welcher Weise es auch hervorgebracht worden, bei einer gewissen Temperatur zerstört wird, und ich habe ferner in der neueren Zeit dargethan, dafs in einer grofsen Anzahl von Fällen dasselbe gerade so sich verhält, wie die Hyperoxyde des Mangans, Bleies und Silbers. Aus diesen und anderen Gründen suchte ich es wahrscheinlich zu machen, dafs das Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs oder vielmehr eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff sey.

Die HH. De la Rive und Marignac haben nun in neuester Zeit das höchst interessante Resultat erhalten, dafs möglichst sorgfältig getrockneter Sauerstoff, der Einwirkung elektrischer Funken unterworfen, Ozon liefert. Aus dieser Thatsache haben die Genfer Naturforscher den Schlufs gezogen, dafs das Ozon nichts anderes sey als Sauerstoff, der durch die Elektricität in einen eigenthümlichen Zustand versetzt worden sey, in welchem dieses Element chemische, physikalische und physiologische Eigenschaften besitze, wesentlich verschieden von denen, die es in seiner natürlichen Beschaffenheit zeigt.

Diese Folgerung, wie einfach und bündig sie auch erscheinen mag, ist andererseits dennoch wieder so aufserordentlich, dieselbe würde, wenn zulässig und gegründet, so weit gehenden Vermuthungen Raum geben, dafs ich nicht umhin kann, über die fragliche Annahme einige Bemerkungen zu machen.

Es ist zwar schon oft die Behauptung ausgesprochen worden, dafs die Elektricität das Vermögen habe, auf das

Digitized by Google

chemische Verhalten einfacher Körper einen verändernden Einfluss auszuüben, z. B. die Oxydirbarkeit derselben zu vermindern oder gar aufzuheben u. s. w.; meines Wissens liegt indessen keine einzige Thatsache vor, welche die Richtigkeit der erwähnten Behauptung aufser Zweifel stellte; denn die sogenannte Passivität der Metalle, das Schützen derselben durch Volta'sche Mittel u. s. w., lassen eine ganz andere Erklärung zu. So weit unsere Kenntnisse über die chemische Einwirkung der Elektricität auf Elementarstoffe gehen, berechtigen sie, nach meinem Dafürhalten, durchaus nicht zu der Annahme, dafs die chemischen Eigenschaften dieser Körper durch elektrischen Einfluss auch nur vorübergehend verändert werden können; diese Kenntnisse machen es im Gegentheil mehr als nur wahrscheinlich, dafs ein elektrisch erregter, in unverbundenem Zustande existirender einfacher Körper in chemischer Hinsicht gerade so sich verhält, wie derselbe es im natürlichen Zustande thun würde. Hätte es daher mit der in Rede stehenden Folgerung der Genfer Gelehrten seine Richtigkeit, so würden wir in der Unänderung des Sauerstoffs, bewerkstelligt durch die Elektricität, eine Thatsache kennen gelernt haben, ganz einzig in ihrer Art; eine Thatsache, die nicht viel weniger als die Möglichkeit bewiese, dafs ein Urstoff in einen anderen umgewandelt werden könne; denn Ozon und Sauerstoff sind in vielen ihrer chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften so wesentlich verschieden von einander, als es nur immer zwei ungleichartige Stoffe seyn können.

Es ist wahr, die neuere Chemie hat uns mit einer Reihe von Thatsachen bekannt gemacht, aus welchen erhellt, dafs unter gegebenen Umständen derselbe für einfach gehaltene Körper in verschiedenen Zuständen existiren kann, wie dieſs z. B. mit dem Schwefel der Fall ist. Diese Allotropie ist aber meines Wissens bis jetzt noch nie an einem gasförmigen Elemente wahrgenommen worden, auch hat die allotropische Modification eines Körpers bis jetzt nur durch die Vermittlung der Wärme, und nie durch Elektricität bewerkstelligt werden können. Vom Chlor wird allerdings

Digitized by Google

behauptet, dafs es unter dem Einflusse des Lichts so verändert werde, um auch in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff eine chemische Verbindung eingehen zu können. Setzen wir die Richtigkeit der Draper'schen Beobachtung voraus, so ist die elementare Natur des Chlors keineswegs so wahrscheinlich, als die des Sauerstoffs, und es könnte, wie wohl bekannt, das Chlor eben so gut oxydirte Salzsäure als ein einfacher Körper seyn. Wie dem aber auch seyn mag, so ist die Veränderung, welche das Chlor unter dem Einflusse des Lichts erleiden soll, im Ganzen genommen so unbedeutend, dafs zwischen ihr und derjenigen, welche der Sauerstoff, nach De la Rive und Marignac, durch elektrische Einwirkung erfährt, kaum ein Vergleich angestellt werden kann.

Nehmen wir an, Ozon sey durch Elektricität veränderter Sauerstoff, so folgt hieraus, dafs ein gegebenes Volumen absolut trocknen und reinen Sauerstoffs, wenn lange genug elektrischer Einwirkung ausgesetzt, gänzlich in Ozon verwandelt, d. h. so verändert werden müfste, dafs derselbe durch Jodkaliumauflösung z. B. völlig verschluckt würde. Der fragliche Versuch der Genfer Naturforscher weist nur nach, dafs bei demselben Ozon gebildet worden, nicht aber, dafs der in Behandlung genommene Sauerstoff in merklicher Menge von Jodkaliumlösung verschluckt wurde.

Ein anderes Mittel die Frage zu entscheiden, ob Ozon modificirter Sauerstoff oder aber wasserstoffhaltig sey, dürfte darin bestehen, dafs man ein grofses Volumen möglichst stark ozonisirter und sorgfältigst getrockneter Luft durch eine enge und erhitzte Glasröhre strömen läfst. Zerfällt hiebei, nach meiner Ansicht, das Ozon in Wasser und Sauerstoff, so mufs man unter den erwähnten Umständen endlich eine nachweisbare Menge von Wasser erhalten; ist aber Ozon dasjenige, für was es die HH. De la Rive und Marignac ansehen, so mufs die Luft, nachdem sie gehörig erhitzt worden, eben so trocken als vorher seyn. Fielen diese Versuche so aus, wie es die Ansicht der Genfer Gelehrten erfordert, so könnte man nicht umhin, die Rich-

Digitized by Google

Richtigkeit ihrer Folgerung anzuerkennen, wie aufserordentlich und unbegreiflich uns auch die Thatsache der Umänderung des Sauerstoffs in Ozon erscheinen müfste. Bevor aber diese entscheidenden Versuche angestellt sind, halte ich an der Ansicht fest, dafs Ozon ein zusammengesetzter Körper sey, und aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, und thue diefs hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1) Das Ozon ist eine so stark riechende Substanz, dafs schon unwägbar kleine Mengen dieser Materie unsern Geruchssinn erregen.
2) Unwägbar kleine Mengen der gleichen Substanz vermögen schon den Jodkaliumkleister merklich zu bläuen.

Hieraus erhellt nun auch, dafs eine Menge von Wasserdampf, so klein, dafs sie nicht mehr durch irgend ein bekanntes hygroskopisches Mittel erkennbar ist, hinreichen kann, um mit Sauerstoff so viel Ozon zu erzeugen, dafs die Gegenwart desselben durch die so empfindlichen Reagentien der Nase und des Jodkaliumkleisters erkannt wird. Die Folgerung der HH. De la Rive und Marignac beruht auf der Voraussetzung, dafs der Sauerstoff, mit dem sie ihre Versuche anstellten, absolut wasserfrei gewesen sey. Wenn nun auch von den Chemikern angenommen wird, feuchter Sauerstoff z. B. mit concentrirter Schwefelsäure in gehörige Berührung gesetzt, gebe an diese auch die letzte Spur reines Wassers ab, so stützt sich eine solche Annahme auf den Umstand, dafs aus einem so behandelten Sauerstoff durch keine hygroskopische Substanz eine wägbare Menge Wassers abgeschieden werden kann. Möglicherweise könnten aber doch in einem solchen Gase noch Spuren von Wasserdampf der hygroskopischen Wirkung der concentrirten Schwefelsäure entgangen, und diese Spuren hinreichend seyn, um mit Sauerstoff eine durch die Nase und Jodkaliumkleister nachweisbare Menge Ozons zu erzeugen. In der That scheint mir die Annahme, dafs durch Schwefelsäure gegangener Sauerstoff noch Spuren von Wasserdampf enthalte, viel weniger gewagt zu seyn, als die Fol-

Digitized by Google

gerung, welche die Genfer Naturforscher aus dem Ergebnisse ihrer Versuche gezogen haben.

Ist meine Ansicht gegründet, so würde gerade die Fähigkeit des für trocken geltenden Sauerstoffs unter dem Einflusse elektrischer Funken Ozon zu erzeugen, ein bisher unbekanntes und äufserst feines Mittel seyn, um in jenem Gase die Anwesenheit von Wassermengen nachzuweisen, die so unendlich klein sind, dafs sie auf keinem anderen Wege entdeckt werden könnten.

Da schon eine mäfsige Hitze, nach meinen und Marignac's Beobachtungen, das Ozon zerstört, so müssen die Genfer Gelehrten annehmen, dafs die Wärme den eigenthümlichen Zustand des Sauerstoffs wieder aufzuheben vermag, den die Elektricität in diesem Elemente hervorgerufen. Es ist möglich, dafs sich die Sache so verhält; mir will es aber scheinen, als ob es bei dem dermaligen Stande unseres chemischen Wissens viel einfacher und natürlicher sey, anzunehmen: die durch die Wärme bewerkstelligte Zerstörung des Ozons beruhe eher auf einer Zersetzung dieses Körpers, als auf einer Zustandsveränderung des Sauerstoffs.

Bei der Frage über die Natur des Ozons darf ein Umstand nicht aufser Acht gelassen werden, die Thatsache nämlich, dafs, trotz einiger wesentlichen Verschiedenheiten, welche zwischen dem Ozon und dem Thénard'schen oxydirten Wasser bestehen, beide Substanzen doch auch wieder viel Uebereinstimmendes unter einander zeigen. Beide Materien bleichen; beide werden durch eine Anzahl organischer Materien zerstört; beide wandeln manche Oxyde in Superoxyde um; beide führen schweflige Säure in Schwefelsäure über u. s. w. Dürfte nun aus einer solchen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens nicht auch auf eine ähnliche Zusammensetzung der fraglichen Substanzen geschlossen werden?

Schliefslich erlaube ich mir nur noch eine Bemerkung über die Erzeugung des Ozons, bewerkstelligt durch die Vermittlung des Phosphors. Hr. Marignac ist geneigt

Digitized by Google

zu glauben, dafs auch in dem fraglichen Falle die Elektricität die erzeugende Ursache des Ozons sey, und dafs diese Elektricität entbunden werde in Folge der chemischen Einwirkung des Sauerstoffs auf den Phosphor. Ich habe über diesen Punkt schon vor Jahren Versuche angestellt, weil ich mir es ebenfalls als möglich dachte, dafs bei der chemischen Erzeugung des Ozons die Elektricität im Spiele seyn könnte. Mir ist es jedoch nicht gelungen, unter den erwähnten Umständen auch nur die allergeringsten Spuren von Elektricität wahrzunehmen. Da nun selbst bei den allerheftigsten Entladungen unserer elektrischen Vorrichtungen Mengen von Ozon gebildet werden, unendlich klein im Vergleich zu denjenigen, welche ein winziges Stückchen Phosphor in der gleichen Zeit hervorbringt, so zweifle ich bis jetzt noch recht sehr, dafs die Elektricität zur Bildung des chemischen Ozons beitrage, um so eher, als ich es durchaus nicht für eine ausgemachte Sache halte, dafs jede Art von chemischer Thätigkeit auch eine Elektricitätsentbindung zur Folge habe.

VI. *Vorläufige Notiz über eine eigenthümliche Darstellungsweise des Kaliumeisencyanids; von C. F. Schoenbein.*

Das Ozon hat, wie das Chlor, das Vermögen, das Kaliumeisencyanür, wenn dieses in Wasser gelöst ist, in das rothe Cyanid überzuführen, und ich habe neulich diesen Weg eingeschlagen, um mir letzte Verbindung in merklicher Menge darzustellen, was in folgender Weise geschah. In Ballone, die zur Versendung der Schwefelsäure dienen, wurden zolllange Stückchen Phosphors von reiner Oberfläche gelegt, und so viel destillirtes Wasser auf den Boden der Gefäfse gegossen, dafs jedes Stück Phosphor zur Hälfte über die Flüssigkeit hervorragte. Nachdem Wasser, atmos-

Digitized by Google

phärische Luft und Phosphor bei einer Temperatur von 20° zwölf Stunden auf einander eingewirkt hatten, waren die Ballone so stark mit Ozon beladen, dafs ein mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen, in dieselben eingeführt, augenblicklich blauschwarz sich färbte, Lackmuspapierstreifen in wenigen Minuten vollständig ausgebleicht waren, und die Atmosphären der Gefäfse so stark rochen, dafs man hätte glauben können, dieselben enthielten ein Gemeng von Jod- und Bromdampf. Nachdem die Ozonentwicklung so weit vorgeschritten war, wurden die Ballone sorgfältig mit destillirtem Wasser zum Behufe der gänzlichen Fortschaffung der Phosphorsäure gewaschen und dann die Ozonatmosphären mit einer Auflösung des gelben Blutlaugensalzes geschüttelt, so lange, bis diese Lösung mit reinem salpetersauren Eisenoxyd keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr lieferte. Beim Abdampfen der so behandelten Blutlauge erhielt ich die schönsten Krystalle des rothen Cyanids. Wie verhältnifsmäfsig viel Ozon unter den angeführten Umständen entwickelt wurde, geht aus dem Umstande hervor, dafs der Ozongehalt zweier Ballone hinreichend war, um eine Auflösung, die fünf Gramme des krystallisirten gelben Blutlaugensalzes enthielt, vollständig in das rothe Cyanid umzuwandeln. Diese Thatsache beweist, dafs in jedem Ballon eine wägbare Menge von Ozon sich gebildet hatte. Bei diesem Anlafs will ich bemerken, dafs nach meinen Erfahrungen ungleich mehr Ozon in stagnirender Luft, d. h. in Ballonen, gebildet wird, als dadurch, dafs man feuchte atmosphärische Luft über Phosphor strömen läfst. Marignac z. B. mufste vier Wochen lang Tag und Nacht Luft über Phosphor gehen lassen, nur um so viel Ozon zu erzeugen, dafs dadurch zwei Gramme Jodkaliums vollständig zersetzt werden konnten. Wenige Ballone erzeugen daher unter geeigneten Umständen im Laufe von zwölf Stunden mehr Ozon, als diefs ein Apparat thut, durch den man selbst wochenlang grofse Mengen von Luft strömen läfst. Es scheint, dafs die Ozonerzeugung in atmosphärischer Luft, die schon mit etwas Ozon geschwän-

Digitized by Google

gert ist, rascher vor sich geht, als in reiner Luft, und auf diesem Umstande dürfte die schnellere Ozonbildung in stagnirender Luft beruhen.

Da die Ueberführung des Kaliumeisencyanürs in das rothe Cyanid dadurch bewerkstelligt wird, dafs man ersterem einen Theil seines Kaliums entzieht, so fragt es sich, auf welche Weise das Ozon das gelbe Blutlaugensalz in das rothe umwandelt. Das Chlor nimmt aus jenem Salze den vierten Theil des Kaliumgehalts auf, und bildet mit demselben Chlorkalium. Was aus dem Kalium wird, das das Kaliumeisencyanür bei der Einwirkung des Ozons verliert, weifs ich noch nicht mit Sicherheit anzugeben. Thatsache ist, dafs eine Auflösung des gelben Blutlaugensalzes, nachdem dieses durch Ozon in das Cyanid umgewandelt worden, viel alkalischer reagirt, als vor stattgehabter Zersetzung, und dafs die gleiche Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure übersättigt den Jodkaliumkleister tief grünschwarz färbt. Hieraus dürfte vermuthet werden, dafs das Ozon einen Theil des Kaliums des Cyanürs in ein eigenthümliches und in Wasser lösliches Kaliumsuperoxyd verwandelt. — Beachtungswerth ist auch die schon früher von mir gemachte Beobachtung, dafs Bleihyperoxyd, mit einer Auflösung von gelbem Blutlaugensalz gekocht, dieses in das Cyanid überführt, unter Ausscheidung von Bleioxydhydrat und unter stärkerem Alkalischwerden der Blutlauge. Wäre Ozon $\dot{H}O$, wie Bleihyperoxyd $\dot{P}bO$ ist, und gäbe es ein $\dot{K}O$, so sieht man leicht ein, dafs aus zwei Aequivalenten des gelben Blutlaugensalzes und zwei Aequivalenten Ozons oder Bleihyperoxyds, ein Aeq. des rothen Cyanids, ein Aeq. des fraglichen Kaliumsuperoxyds entstehen, und zwei Aeq. Bleioxyds oder Wasserstoffoxyds ausgeschieden werden müfsten, falls die Cyanürlösung das Kalium als Metall enthält. Weitere Untersuchungen, mit welchen ich eben beschäftigt bin, werden es herausstellen, in wie weit die eben aufgestellte Ansicht gegründet ist oder nicht.

Digitized by Google

VII. *Ueber die Umwandlung des festen gelben Blutlaugensalzes in das rothe;*
von C. F. Schoenbein.

Dafs die Auflösung des gelben Blutlaugensalzes, mit einer Ozonatmosphäre geschüttelt, diese letztere plötzlich zerstört und hiebei das Cyanür in das rothe Cyanid übergeführt wird, habe ich bereits in diesen Annalen mitgetheilt. Weitere über diesen Gegenstand angestellte Versuche haben gezeigt, dafs selbst das unaufgelöste Kaliumeisencyanür bereitwilligst Ozon aufnimmt, und dadurch in das rothe Cyanid sich umwandelt. Hängt man einen Krystall des gelben Salzes in einem Ballon auf, der eine concentrirte Ozonatmosphäre enthält, und in welchem mit Hülfe des Phosphors und des Wassers fortwährend neues Ozon gebildet wird, so wird ein solcher Krystall bald die bekannte manganrothe Farbe des Kaliumeisencyanids annehmen, gerade so, als hätte man ihn in eine chlor-, brom- oder jodhaltige Atmosphäre gebracht. Und hat die Einwirkung des Ozons auf den Krystall einige Zeit gedauert, z. B. zwölf Stunden, so ist derselbe schon auf eine merkliche Tiefe verändert, und kann man das rothe Cyanid leicht von dem aus unverändert gebliebenen Cyanür bestehenden Kern ablösen. Ein Kubikzoll grofser Krystall war nach 36stündiger Einwirkung mit einer Linie dicken Kruste des rothen Cyanids überzogen. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dafs bei der Umwandlung des gelben Salzes in das rothe auch der Aggregatzustand des ersteren verändert wird, theils der Zersetzung des Cyanürs halber, theils wegen der dabei stattfindenden Umänderung der Krystallform. Die aus dem rothen Salze zusammengesetzte und um das gelbe Blutlaugensalz sich bildende Kruste hängt ziemlich locker zusammen, und erweist sich bei genauerer Untersuchung als ein Haufwerk kleiner Cyanidkrystalle, die selbst keine Spur des gelben Salzes mehr enthalten, was aus der Thatsache

Digitized by Google

erhellt, dafs eine Auflösung derselben mit Eisenchlorid sich nicht mehr bläut. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dafs der der Einwirkung des Ozons ausgesetzte und in Cyanid sich umwandelnde Blutlaugensalzkrystall sehr feucht wird, so dafs z. B. der Aufhängefaden mit einer gelben Flüssigkeit durchdrungen wird, und Filtrirpapier, auf welches das veränderte Cyanür zu liegen kommt, sich stark näfst. Bringt man einen solchen feuchten Krystall auf geröthetes Lackmuspapier, so färbt sich dieses sofort tief grün, eigentlich aber blau, indem die grüne Farbe nur von der gelben Lösung des Cyanids herrührt und in die blaue übergeht, wenn das Papier mit Wasser gewaschen wird. Dafs die blaue Farbe durch Säure wieder sich röthet, brauche ich nicht ausdrücklich zu sagen. Auf welcher Substanz diese alkalische Reaction beruht, ob auf Kali, oder einem eigenthümlichen Kaliumsuperoxyd, oder auf einer Verbindung des Kali mit Ozon, müssen künftige Untersuchungen herausstellen.

Schliefslich will ich nur noch bemerken, dafs die Einwirkung des Ozons auf krystallisirtes Blutlaugensalz bequem dazu benutzt werden kann, um eine Art von Afterkrystall zu bilden.

VIII. *Vorläufige Notiz über die Einwirkung des Lichts auf das gelbe und rothe Blutlaugensalz; von C. F. Schoenbein.*

Wird das käufliche Kaliumeisencyanür in so viel Wasser gelöst, dafs die Flüssigkeit beinahe farblos erscheint, und bewahrt man eine solche Lösung in der Dunkelheit auf, so verändert sich deren Farbe nicht. Setzt man aber ein mit dieser Flüssigkeit gefülltes Glasgefäfs der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts aus, so wird jene rasch gelb, trübe und setzt sich aus ihr eine röthlichgelbe Ma-

Digitized by Google

terie ab, die, wenn auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, in Salzsäure sich mit gelber Farbe löst. Diese Lösung zu gewöhnlicher Blutlauge gefügt, liefert Berlinerblau und verhält sich also wie Eisenoxyd. Wird eine Cyanürlösung Tage lang von der Sonne beschienen, dann filtrirt und erhitzt, so scheidet sich abermals Eisenoxyd aus. Läfst man das Sonnenlicht auf eine nur theilweise mit Kaliumeisencyanürlösung gefüllte und verschlossene Flasche wirken, so zeigt sich beim Oeffnen derselben ein Geruch nach Blausäure. Noch kräftiger wirkt das Sonnenlicht auf die Blutlaugensalzlösung ein, wenn man dieser mit Hülfe von Filtrirpapier oder Leinwand eine grofse Oberfläche giebt. Taucht man Streifen von ungeleimtem Papier oder Linnen in eine schwache Lösung des gelben Blutlaugensalzes und läfst sie im Schatten trocknen, so erscheinen sie nicht oder kaum gefärbt; hängt man sie aber in das unmittelbare Sonnenlicht, so nehmen sie sehr rasch eine bleibende gelbe Färbung an. Werden mit Blutlauge getränkte Streifen in Flaschen eingeschlossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färben sie sich unter diesen Umständen, wie in freier Luft, stark gelb, und wird in den Gefäfsen ein starker Geruch nach Blausäure wahrgenommen. Ich tränkte ein ziemlich grofses Stück Leinwand mit der Lösung des gelben Cyanürs, und nachdem dasselbe zwei Tage frei in der Sonne gehangen hatte, war es stark gelb gefärbt. In diesem Zustande wurde die Leinwand mit destillirtem Wasser übergossen, und hierbei eine tief gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei ihrer Erhitzung sich trübte und Eisenoxyd fallen liefs, indem sie selbst wieder etwas sich entfärbte. Die so behandelte Lösung reagirt auf geröthetes Lackmuspapier merklich stark alkalisch. — Es ist kaum nöthig zu bemerken, dafs in der Dunkelheit die getränkten Streifen eben so wenig Blausäure entbinden, als gelb werden; anführen will ich aber doch, dafs nur die Seiten derselben eine gelbe Färbung annehmen, welche der Sonne zugekehrt sind, nicht so die Rückseiten. Aus den angeführten Thatsachen scheint zu erhellen, dafs unter dem

Digitized by Google

Einfluſs des Lichts das gelbe Blutlaugensalz in Eisenoxyd, Kali und Blausäure zerfällt, und dabei eine Verbindung sich erzeugt, die sich mit starker gelber Farbe im Wasser löst. Sollte sie wohl kohlensaures Eisenoxydkali seyn? Und sollte vielleicht zu den fraglichen Zersetzungen auſser dem Lichte auch noch der eine oder andere Bestandtheil der Atmosphäre beitragen? Spätere Untersuchungen werden diese Fragen beantworten. Wird eine schwache Lösung des rothen Cyanids in einer Flasche lange genug der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, so trübt sie sich ebenfalls und setzt eine röthlichgelbe Materie ab; Papierstreifen mit dieser Lösung getränkt und in einer Flasche an das Sonnenlicht gestellt, entwickeln ebenfalls einen Geruch nach Blausäure, obwohl in einem schwächeren Grade, als dieſs Streifen thun mit gewöhnlicher Blutlauge getränkt. Bemerkenswerth ist auch noch die Thatsache, daſs ein Papierstreifen, der mit Cyanidlösung getränkt und einige Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt worden, stark blau wird, wenn man ihn in eine Lösung von Eisenchlorid taucht. Gleich lange im Schatten gehangene Streifen thun dieſs nicht oder nur in einem äuſserst schwachen Grade.

Basel, den 1. September 1845.

IX. *Das Ozon als Oxydationsmittel; von C. F. Schoenbein.*

Der Sauerstoff in seinem freien Zustand ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten Körper, seyen dieselben einfach oder zusammengesetzt, chemisch unthätig, und es muſs derselbe erst mehr oder weniger stark erhitzt werden, soll er eine Verbindung mit oxydirbaren Materien eingehen.

Ganz anders verhält sich der Sauerstoff, wenn er mit

Digitized by Google

gewissen Substanzen vergesellschaftet ist; er zeigt sich in derartigen Verbindungen so stark chemisch erregt, dafs er, trotz seines gebundenen Zustandes, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grofsen Anzahl von Stoffen sich zu vereinigen vermag, und es ist eben dieses Umstandes halber, dafs man Verbindungen, in welchen der Sauerstoff den chemisch erregten Zustand zeigt, als Oxydationsmittel benutzt.

Die Salpetersäure, Untersalpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, Uebermangansäure und einige Hyperoxyde, wie z. B. das des Bleies, können als Beispiel dieser Art angeführt werden. Auch Chlor und Brom erweisen sich schon bei mäfsigen Wärmegraden als kräftig oxydirende Materien, nach der heutigen Theorie freilich nur auf eine secundäre Weise. Mit Hülfe der genannten Körper können daher nicht nur Elemente oder unorganische Verbindungen derselben leicht oxydirt werden; es dienen die gleichen Körper auch häufig zur Umänderung organischer Substanzen, indem den letzteren Kohlenstoff und Wasserstoff durch den chemisch erregten Sauerstoff entzogen wird. Da derartige Oxydationen bei Temperaturen stattfinden, bei welchen organische Verbindungen noch zu bestehen vermögen, so können in vegetabilischen wie animalischen Materien mannichfaltige chemische Veränderungen bewerkstelligt, und aus denselben eine Reihe neuer Substanzen organischer Art erzeugt werden.

Wie schätzenswerth und wichtig nun auch die fraglichen oxydirenden Agentien für den Chemiker sind, so knüpft sich doch in sehr vielen Fällen der Uebelstand an sie, dafs in denselben, aufser dem Sauerstoff, auch noch die anderen Bestandtheile eine Rolle spielen und mit den neugebildeten Materien nicht selten in Verbindung treten. Es mufs daher für die Chemie im Allgemeinen, insbesondere aber für den organischen Theil dieser Wissenschaft, höchst wünschenswerth erscheinen, ein Oxydationsmittel zu besitzen, das schon bei gewöhnlicher Temperatur die meisten Körper zu oxydiren vermag, und welches überdiefs keinen Stoff

Digitized by Google

enthält, der mit den Zersetzungs- oder Oxydationserzeugnissen Verbindungen eingeht.

Das Ideal eines solchen oxydirenden Agens wäre sicherlich der reine Sauerstoff selbst, falls er durch irgend ein Mittel so verändert werden könnte, dafs er schon bei niedrigen Temperaturen mit den oxydirbaren Körpern sich vereinigte. Man sieht leicht ein, dafs mit einem so beschaffenen Sauerstoff z. B. in organischen Materien die durchgreifendsten Veränderungen durch theilweise Entziehung ihres Kohlen- und Wasserstoffgehalts, und durch Beifügen von Sauerstoff selbst sich bewerkstelligen liefsen, und auch solche unorganische sauerstoffhaltige Verbindungen erzeugt werden könnten, die bei höheren Temperaturen nicht zu bestehen vermögen.

Wenn es nun auch unmöglich seyn dürfte, den isolirten Sauerstoff in diesen Zustand chemischer Erregtheit zu versetzen, so haben doch meine Versuche gezeigt, dafs wir im Ozon ein Oxydationsmittel besitzen, welches in den meisten Beziehungen den vorhin gestellten Anforderungen entspricht und wenig zu wünschen übrig läfst. Das Ozon nämlich, wie ich diefs an einem anderen Orte zu zeigen versucht habe, ist höchst wahrscheinlich nichts anderes als Sauerstoff mit Wasser chemisch vergesellschaftet; denn so weit die Versuche gehen, ergiebt sich aus denselben, dafs die chemischen Wirkungen des Ozons in blofsen Oxydationen bestehen. Fein zertheiltes metallisches Silber z. B., mit Ozon in Berührung gesetzt, liefert eine Verbindung, in der bis jetzt nichts anderes als Silber und Sauerstoff nachgewiesen werden konnte; Jod und Ozon geben nur Jodsäure, Bleioxydhydrat und Ozon, das braune Superoxyd u. s. w.

Sey nun das Ozon, nach meinem Dafürhalten, ein Superoxyd des Wasserstoffs, oder, nach der Ansicht der HH. De la Rive und Marignac, durch Elektricität modificirter Sauerstoff; in dem einen wie in dem anderen Falle mufs dasselbe als das vollkommenste Oxydationsmittel erscheinen, welches wir bis jetzt kennen gelernt haben. Ist das

Digitized by Google

Ozon Aq+O und ist dieses O chemisch erregter Sauerstoff, so sieht man leicht ein, dafs das Wasser in den wenigsten Fällen einen störenden Einfluſs bei chemischen Reactionen ausüben kann, und dafs namentlich bei der gröfsten Anzahl organischer Substanzen durch das Ozon kein Element eingeführt wird, das nicht schon in diesen Materien enthalten wäre.

Aus diesem Grunde mufs daher auch das fragliche Ozon für die organische Chemie eine ganz eigenthümliche Wichtigkeit erhalten, und dürfte späterhin dasselbe als Mittel angewendet werden, in pflänzlichen und thierischen Stoffen Veränderungen zu veranlassen, welche wir mit unseren jetzigen Agentien noch nicht zu bewerkstelligen vermögen.

Von den Oxydationswirkungen, welche durch das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur veranlafst werden, können folgende summarische Angaben eine genügende Vorstellung geben.

Oxydation unorganischer Stoffe.

1) Phosphor wird in Phosphorsäure, Schwefel unter gegebenen Umständen in Schwefelsäure, Jod in Jodsäure, und, wie ich allen Grund zu vermuthen habe, selbst Stickstoff in Salpetersäure oder salpetrige Säure umgewandelt.
2) Alle Metalle bis zum Silber, und diefs mit eingerechnet, werden zum höchsten Grad der Oxydation, dessen sie fähig sind, gebracht. Blei und Silber z. B., hinreichend lange der Einwirkung des Ozons bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, werden in die Superoxyde dieser Metalle übergeführt.
3) Schweflige Säure wird durch Ozon augenblicklich in Schwefelsäure, Untersalpetersäure in Salpetersäure verwandelt.
4) Eine grofse Anzahl basischer Oxyde werden durch Ozon in Superoxyd übergeführt, wie z. B. die Oxyde des Mangans, Bleis, Kobalts, Nickels und Silbers. — (Siehe

Digitized by Google

meine neueste Schrift: Ueber die langsame Verbrennung u. s. w.)

5) Die meisten Schwefelmetalle verwandeln sich in einer Ozonatmosphäre ziemlich rasch in schwefelsaure Salze, wie z. B. das Schwefelblei.

6) Jodkalium wird durch das Ozon augenblicklich zersetzt, unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Jodsäure; das gelbe Kaliumeisencyanür wird unter den gleichen Umständen in das rothe Cyanid übergeführt, und das weifse Cyaneisen augenblicklich in Berlinerblau verwandelt.

7) Die Verbindungen des Wasserstoffs mit Schwefel, Selen, Phosphor, Jod zerstören das Ozon augenblicklich, und, je nach den Umständen, wird nur der Wasserstoff oder auch der andere mit ihm verbundene Körper hiebei oxydirt. Schwefelwasserstoff mit hinreichend vielem Ozon behandelt, wird in Wasser und Schwefelsäure, die Hydrojodsäure in Wasser und Jodsäure verwandelt, u. s. w.

Aus diesen Thatsachen, denen noch viele andere ähnlicher Art beigefügt werden könnten, erhellt das ausgezeichnete Vermögen des Ozons, schon bei niedrigen Wärmegraden eine grofse Anzahl einfacher Körper und unorganischer Verbindungen zu oxydiren.

Oxydation organischer Stoffe.

Was das Verhalten des Ozons zu organischen Materien betrifft, so habe ich schon vor einiger Zeit die Thatsache ermittelt, dafs dasselbe durch die meisten vegetabilischen und animalischen Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zerstört wird, gerade so, wie durch die oxydirbaren Metalle, schweflige Säure u. s. w.; und ich habe ferner gefunden, dafs das Ozon mit grofser Energie alle organischen Farbstoffe bleicht. Aus diesen Thatsachen dürfen wir den Schlufs ziehen, dafs das Ozon oxydirend auf die Mehrzahl pflänzlicher und thierischer Substanzen einwirkt, somit die Zusammensetzung derselben verändert, und die Bildung neuer

Digitized by Google

Verbindungen organischer Art dadurch veranlafst, dafs es den organischen Materien einen Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs entzieht. Es fehlt uns natürlich jetzt noch eine nähere Kenntnifs der chemischen Vorgänge, welche bei der Einwirkung des Ozons auf organische Stoffe Platz greifen, und wir wissen deshalb auch noch nicht, welche Umwandlungen eine gegebene Substanz unter dem Einflufs unseres Oxydationsmittels erleidet. Spätere Untersuchungen werden uns hierüber die nöthige Aufklärung verschaffen; ich will indessen doch schon jetzt einige Beobachtungen mittheilen, welche sich auf den fraglichen Gegenstand beziehen, und trotz ihrer Allgemeinheit die künftige Wichtigkeit des Ozons für die organische Chemie ahnen lassen.

Wird in eine grofse Flasche, gefüllt mit einer starken Ozonatmosphäre, Kartoffelstärke gebracht, so verschwindet nach und nach der Ozongeruch völlig, und reagirt die rückständige Luft nicht im Mindesten mehr auf den so empfindlichen Jodkaliumkleister, noch auf irgend ein anderes Ozon anzeigendes Reagens. Ist dieser Zustand eingetreten, so bemerkt man in der Flasche einen ziemlich starken und angenehmen Geruch, welcher demjenigen der Aepfel aufserordentlich ähnlich ist. Dieser Geruch kommt unstreitig einer Materie zu, die sich in Folge der Einwirkung des Ozons auf die Kartoffelstärke bildet.

Läfst man reinen Holzgeist in einen Ballon fallen, der stark ozonisirte Luft enthält, so verschwindet auch unter diesen Umständen der Ozongeruch sehr rasch, und verliert die Atmosphäre die Fähigkeit den Jodkaliumkleister zu bläuen. Dagegen erfüllt sich der Ballon mit einem Dampf, dessen Geruch von demjenigen des Acetons kaum unterschieden werden kann. Auch der Weingeist und Aether nehmen Ozon auf, und es dürfte hiebei eine Reihe von Zersetzungsproducten zum Vorschein kommen, wie z. B. Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Gelingt es uns einmal das Ozon im isolirten, d. h. möglichst concentrirten Zustande zu besitzen, so zweifle ich kaum daran, dafs wir mit Hülfe dieses mächtigen Oxydationsagens eine grofse Anzahl orga-

Digitized by Google

nischer Verbindungen mit Leichtigkeit darstellen werden, welche wir mit unseren dermaligen Hülfsmitteln noch nicht zu bilden vermögen. Auch dürften wir dann eine genauere Einsicht in manche Vorgänge gewinnen, welche sich auf die in lebenden Pflanzen und Thieren stattfindenden chemischen Umwandlungen organischer Stoffe beziehen.

Schliefslich erlaube ich mir auf eine Thatsache aufmerksam zu machen, welche mir ein ganz besonderes Interesse darzubieten scheint.

Wie ich diefs in meinem Werkchen: »Ueber die langsame Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft,« schon bemerkt habe, kann sich das Ozon direct mit dem ölbildenden Gase vereinigen, und einen Körper bilden, welcher auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers in atmosphärischer Luft entsteht, und die Ursache des hiebei auftretenden stechenden Geruches ist. Bei der Gewifsheit des Sauerstoffgehalts des Ozons kann es kaum fehlen, dafs die fragliche Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, d. h. wie so viele andere organische Substanzen. Das Bedeutungsvolle der angeführten Thatsache scheint mir nun hauptsächlich darin zu liegen, dafs der im Ozon enthaltene Sauerstoff sich nicht auf den Kohlenstoff des ölbildenden Gases wirft, um Kohlensäure zu bilden, auch nicht auf dessen Wasserstoff, um Wasser zu erzeugen, sondern dafs beide oxydirbaren Elemente des fraglichen Gases in ihrem verbundenen Zustande mit dem Ozon sich vergesellschaften und damit eine Substanz von organischem Charakter bilden.

Es scheint hieraus zu folgen, dafs der im Ozon enthaltene Sauerstoff nicht nur im Allgemeinen in einem Zustand starker chemischer Erregung sich befindet, so dafs er fähig ist z. B. mit Silber, Jod u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu verbinden; es scheint die vorhin angeführte Thatsache auch dahin zu deuten, dafs der Sauerstoff des Ozons in gegebenen Fällen eine chemische Wirkungsweise zeigt, wesentlich verschieden von derjenigen, welche er bei höheren Temperaturen äufsert, und deshalb Verbin-

Digitized by Google

dungen eingehen kann, welche er in seinem gewöhnlichen Zustande nicht zu schliefsen im Stande ist. Und gerade dieses merkwürdigen Zustandes wegen dürfte das Ozon eine eigenthümliche Bedeutung für die organische Chemie als Oxydationsmittel erhalten, und uns vielleicht einst befähigen, aus unorganischen Materien Verbindungen zu erzeugen, ähnlich denen, welche die organische Natur hervorbringt. Solche Zwecke dürften ziemlich leicht erreicht werden, wenn es uns gelingen sollte, auch die übrigen Elementarstoffe der organischen Materie in Zustände zu versetzen, analog demjenigen, in welchem der Sauerstoff im Ozon sich befindet; würden wir z. B. die chemische Verwandtschaft des Wasserstoffs und Kohlenstoffs in ähnlicher Weise erhöhen, wie wir diejenige des Sauerstoffs im Ozon steigern, so ist leicht einzusehen, dafs die drei Elementarstoffe in dieser erregten Beschaffenheit schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander chemisch einwirken, und Verbindungen bilden müfsten, verschieden von denjenigen, welche bei höheren Temperaturen entstehen.

Wie nun der Sauerstoff in diesen chemisch erregten Zustand versetzt wird dadurch, dafs man dieses Element mit gewissen zusammengesetzten Körpern vergesellschaftet, z. B. mit Wasserstoffoxyd, Stickoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w., so könnte Aehnliches auch geschehen z. B. mit dem Wasserstoff und Kohlenstoff. Und in der That ist es eine dem Chemiker wohl bekannte Sache, dafs die Affinität des Wasserstoffs z. B. gegen Sauerstoff, Chlor u. s. w. bedeutend erhöht wird, indem man ihn (den Wasserstoff) mit gewissen Körpern, z. B. mit Schwefel, Selen, Jod u. s. w., verbindet. Deshalb bedient man sich auch so häufig gewisser Verbindungen eines Elementarstoffs, um diesen mit gewissen anderen Körpern chemisch zu vergesellschaften. Oelbildendes Gas und Ammoniak z. B. werden angewendet, um Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff und Stickstoff zu erhalten. Es ist nicht unmöglich, ja es erscheint vielmehr als sehr wahrscheinlich, dafs sich die Natur gerade dieses Kunstgriffs bedient, um in der Pflanzen- und Thier-

Digitized by Google

Thierwelt den Kohlenstoff und Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff auf die mannichfaltigste Weise zu mischen, und Verbindungen hervorzubringen, welche wir bis jetzt noch nicht zu bilden vermocht haben.

Basel, den 14. September 1845.

X. *Notiz über das Guajakharz; von C. F. Schoenbein.*

Schon längst weifs man, dafs das Guajakharz unter gewissen Umständen sich bläut, dafs namentlich diese Farbenveränderung bewerkstelligt wird durch Chlor. Brom und Jod bringen, nach meinen Erfahrungen, die gleiche Wirkung hervor. Bei der grofsen Aehnlichkeit der chemischen Wirkungsweise, welche das Chlor, Brom und Jod mit dem Ozon zeigen, war zu erwarten, dafs letzteres ebenfalls das Guajakharz bläuen werde, und meine Versuche haben gezeigt, dafs dem wirklich so ist. Bringt man einen mit Guajaktinctur getränkten Papierstreifen in (mit Hülfe des Phosphors) stark ozonisirte Luft, so färbt sich derselbe sofort blau, so dafs das Guajakharz beinahe ein eben so empfindliches Reagens auf Ozon ist, als der Jodkaliumkleister. Läfst man besagten Streifen etwas länger in der Ozonatmosphäre verweilen, so geht er, wie im Chlor, aus Blau in Gelbbraun über. Es verhält sich demnach das Guajakharz gegen Ozon ganz so, wie gegen Chlor. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dafs sowohl das bei der Elektrolyse des Wassers als bei der Einwirkung der gewöhnlichen Elektricität auf die atmosphärische Luft oder auf feuchtes Sauerstoffgas entstehende Ozon gerade so, wie das chemisch erzeugte auf das Guajakharz, wirkt.

Da die Bläuung des erwähnten Harzes unstreitig auf

Digitized by Google

einer Sauerstoffaufnahme derselben beruht, der freie Sauerstoff im Schatten aber nicht auf die harzige Materie wirkt, so mufs dieses Element erst in einen Zustand chemischer Erregtheit versetzt werden, um das Guajakharz oxydiren zu können. Dieser Zustand scheint schon durch das Sonnenlicht allein hervorgerufen zu werden, wiewohl noch nicht ermittelt ist, ob auch trockner Sauerstoff auf wasserfreies Harz im Sonnenlichte zu wirken vermöge. Es könnte wohl seyn, dafs ohne die Gegenwart von Wasser das Guajakharz eben so wenig, als andere organische Materien, Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermag. Sey dem aber wie ihm wolle, so ist es Thatsache, dafs der Sauerstoff dadurch, dafs er mit gewissen Stoffen vergesellschaftet wird, einen solchen Grad chemischer Erregtheit erlangt, um schon bei gewöhnlicher Temperatur den mit ihm verbundenen Körper verlassen und auf das Guajakharz sich werfen zu können. Betrachtet man, gemäfs der älteren Theorie, das Chlor, Brom und Jod als Hyperoxyde des Muriums, Bromiums und Jodiums, so mufs man annehmen, dafs ein Aequivalent des in diesen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs in dem fraglichen chemisch erregten Zustande sich befinde, und dafs dieser Sauerstoff es sey, welcher im Guajakharze die besagte Farbenveränderung oder dessen Oxydation veranlafste. Wird, unserer Ansicht gemäfs, das Ozon als eine Verbindung des Wassers mit Sauerstoff angesehen, so ist es auch wieder der chemisch erregte Sauerstoff dieser Verbindung, welcher das Guajakharz bläut.

Wie ich schon anderwärts auf den Umstand aufmerksam gemacht habe, verhalten sich gegen manche Körper die Hyperoxyde einiger Metalle in mehreren Beziehungen gerade wie das Ozon oder auch das Chlor. So nun auch in Hinsicht auf das Guajakharz. Wird z. B. ganz reines, in Wasser suspendirtes Bleihyperoxyd oder Mangansuperoxyd mit einer geistigen Guajaklösung vermengt, so färbt sich letztere augenblicklich blau, gerade so, als ob chlorhaltiges Wasser angewendet worden wäre. Bemerkenswerth

Digitized by Google

und meines Wissens neu ist die Thatsache, dafs Guajakharz, auf welche Weise es auch gebläut worden, seine Farbe sofort wieder verliert, wenn es in eine schwefelwasserstoffhaltige Atmosphäre, oder in schwefligsaures Gas, oder in eine Lösung von Zinnchlorür gebracht wird, unter welchen Umständen der mit dem Guajakharz verbundene Sauerstoff wieder entfernt zu werden scheint.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs alle Körper, welche die Jodkaliumlösung gelb oder braunroth, oder den Jodkaliumkleister blau färben, d. h. Jod abscheiden, auch das Vermögen haben, die Guajaktinktur zu bläuen, z. B. Chlor, Brom, Jod, Ozon, Untersalpetersäure, die Hyperoxyde des Mangans, Bleies, Goldes, scheiden augenblicklich Jod aus der Jodkaliumlösung, und diese Stoffe sind es auch wieder, welche das Guajakharz sofort bläuen. Umgekehrt haben die Substanzen, welche die durch Jodausscheidung gelb gewordene Jodkaliumlösung oder den durch Jod gebläuten Kleister entfärben, auch das Vermögen, die blaue Färbung des Guajakharzes aufzuheben, wie z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Zinnchlorür.

XI. *Nachträgliche Notiz über das Guajakharz; von C. F. Schoenbein.*

In meinem neulich erschienenen Schriftchen: »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper«, habe ich gezeigt, dafs bei der langsamen Verbrennung des Aether- oder Weingeistdampfs in atmosphärischer Luft eine Materie sich erzeugt, welche mit dem Ozon alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Die fragliche Materie zerstört z. B. die Indiglösung nach Art des Chlors, verwandelt Jod in Jodsäure, oxydirt selbst Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod, bläut somit den Jodkaliumkleister, führt das gelbe

Digitized by Google

Blutlaugensalz in das rothe über, verwandelt das weifse Cyaneisen augenblicklich in Berlinerblau, die Eisenoxydulsalze in Oxydsalze, viele Schwefelmetalle, z. B. Schwefelblei, in schwefelsaure Salze u. s. w. Ich habe ferner gefunden, dafs beim Zusammenbringen des ölbildenden Gases mit Ozon, welches durch die Vermittlung des Phosphors erzeugt worden, eine Substanz zum Vorschein kommt, in ihrer Eigenschaft vollkommen übereinstimmend mit derjenigen, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfs entsteht, aus welcher Thatsache ich auch geneigt bin den Schlufs zu ziehen, dafs beide Materien von einerlei Natur, d. h. Elaylozonid seyen.

Da nun das Ozon, gemäfs einer früher von mir mitgetheilten Angabe, das Guajakharz bläut, so stand zu vermuthen, dafs diefs auch das erwähnte Verbrennungserzeugnifs des Aethers thun werde. So verhält sich nun auch die Sache, und um diese Reaction zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: Man schütte in ein etwas geräumiges und mit Luft gefülltes Glasgefäfs einigen Aether, hänge in der Flasche einen mit Guajaktinktur getränkten Papierstreifen auf, und führe dann eine mäfsig erwärmte Platinspirale in das Gefäfs ein, um die langsame Verbrennung des Aetherdampfs zu verursachen. Schon bei dieser ersten Abbrennung wird man an den Rändern des Papierstreifens eine grüne Färbung wahrnehmen; und wiederholt man die Operation, d. h. führt man die erwärmte Platinspirale vier oder fünf Male in die Flasche ein, so wird das Guajakharz deutlich und in der angegebenen Weise verändert erscheinen.

Basel, den 28. September 1845.

Digitized by Google

XII. *Ueber Schwefelcyanäthyl und über die Zusammensetzung der Schwefelblausäure; von C. Löwig.*

Wird eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium mit Chloräthyl gesättigt, so erhält man Schwefelcyanäthyl und Chlorkalium. Die gegenseitige Zersetzung geht nicht rasch von statten, jedoch erfolgt sie doch ziemlich schnell unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Ist dieselbe beendigt, so wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und dann destillirt. Das Destillat vermischt man dann mit dem zweifachen Volumen reinen Aethers, und setzt nun so viel Wasser hinzu, dafs sich der Aether ausscheidet, welcher das Schwefelcyanäthyl aufgelöst enthält. Man destillirt nun zuerst den Aether ab, und fängt das zuletzt Uebergehende für sich auf. Dasselbe wird abermals mit Wasser destillirt. Im Destillat schwimmt das Schwefelcyanäthyl in Tropfen herum; man löst nun etwas Chlorcalcium in demselben, wodurch das Schwefelcyanäthyl sich als eine farblose Flüssigkeit auf der Oberfläche ansammelt; dieselbe wird abgenommen, einige Tage mit Chlorcalcium zusammengestellt, dann abgegossen, und für sich destillirt. Das Destillat ist reines Schwefelcyanäthyl.

Das Schwefelcyanäthyl ist eine dünnflüssige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von süfsem, anisähnlichem Geschmack und penetrantem, mercaptanähnlichem Geruch. Bei einer Temperatur von 15° ist sein specifisches Gewicht gleich dem des Wassers, und die Tropfen erhalten sich ganz schwebend in demselben. Setzt man dem Wasser ein wenig Weingeist zu, so sinken sie zu Boden, und löst man im Wasser ein wenig Salz auf, so erheben sie sich auf die Oberfläche; auch der Siedpunkt liegt bei ungefähr 100°. Das Schwefelcyanäthyl kann lange Zeit mit einer wäfsrigen concentrirten Kalilösung gekocht werden, ohne dafs eine merkliche Zersetzung beobachtet wird. Wird

Digitized by Google

es aber mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht, so entweichen Ammoniak und zweifach Schwefeläthyl; wird die weingeistige Lösung verdunstet, so enthält der Rückstand viel kohlensaures Kali, aber keine Spur von Schwefelcyankalium. Bringt man eine weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium mit dem Schwefelcyanäthyl zusammen, so bildet sich, besonders beim Erwärmen, sogleich Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl. Wird die Auflösung abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit einer Säure übersättigt, so enthält die Lösung Schwefelcyankalium und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief rothe Färbung. Die weingeistige Lösung des Schwefelcyanäthyls giebt mit den Metallsalzen keinen Niederschlag. Salpetersäure zersetzt die Verbindung sehr heftig, es wird aber nur sehr wenig Schwefelsäure gebildet. Die Verbindung besteht aus:

				Gefunden.
6 At.	Kohlenstoff	450	41,38	41,20
5 -	Wasserstoff	62,5	5,74	6,13
2 -	Schwefel	400,0	36,77	36,25
1 -	Stickstoff	175,0	16,11	
		1087,5	100,00.	

Die Formel ist das Ae S, Cy S oder Ae, Cy S_2. Das Atomvolum berechnet sich auf folgende Weise:

$\frac{1087,5}{100} = 1087,5$ bei 80—90° unter dem Siedpunkt

$\frac{1087,5}{20,80} = 52,2$ R. E. oder:

C_2	$=2.6=$	12 R. E.
S_2	$=2.2=$	4 - -
N	$=$	7 - -
AeO	$=$	29 - -
		52 R. E.

Die Schwefelblausäure verhält sich wie die Aetherschwefelsäure. Aetherschwefelsaures Bleioxyd giebt mit Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd und Aetherschwefelsäure, und eben so Schwefelcyanblei mit Schwefelwas-

Digitized by Google

serstoff, Schwefelblei und Schwefelblausäure. In der Aetherschwefelsäure kann unmöglich freie Schwefelsäure vorkommen; ihre Formel kann nicht seyn $AeO, SO_3 + SO_3$, denn sie giebt mit Baryt und Bleioxyd keine schwefelsauren Salze. Die Aetherschwefelsäure ist daher eine gepaarte Säure; der Paarling in derselben ist AeO, SO_3, und dieser Paarling ist mit SO_3 so verbunden, dafs durch Basen weder der Paarling, noch die SO_3 abgeschieden wird. Ihre Formel ist daher $(AeO, SO_3), SO_3$, analog der Naphtalinschwefelsäure $= (C_{20}H_7, SO_3), SO_3$. Eben so wenig wie die Aetherschwefelsäure freie Schwefelsäure enthält, kann die Schwefelblausäure freien Schwefelwasserstoff enthalten, denn sie giebt mit Bleioxyd kein Schwefelblei; sie ist daher, wie die Aetherschwefelsäure, eine gepaarte Säure; der Paarling ist CyS, und dieser Paarling bildet mit SH die Schwefelblausäure. Die Formel ist daher nicht $CyS + SH$, sondern $(CyS), SH$. Folglich:

Aetherschwefelsäure	$(AeO, SO_3), SO_3$
Schwefelblausäure	$(CyS), SH$
ätherschwefelsaures Kali	$KO, (AeO, SO_3) SO_3$
Schwefelcyankalium	$K(CyS)S$.

Die gegebene Formel für die Schwefelblausäure erklärt alle Erscheinungen derselben, und man ist nicht genöthigt eine eigenthümliche Wasserstoffsäure eines schwefelhaltigen Radicals anzunehmen, dessen Existenz sehr zu bezweifeln ist.

Digitized by Google

XIII. *Versuche und Bemerkungen zu der Frage, ob eine saure Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff existire; von W. Heintz.*

In dem vorjährigen zehnten Heft von Poggendorff's Annalen hat Hr. Prof. Marchand einige Bemerkungen zu meiner Arbeit über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs [1]) abdrucken lassen. Er wirft mir einen Irrthum, eine falsche Erklärungsweise der Differenzen unserer Versuche und einen gewagten Schluſs vor.

Mein Irrthum besteht, nach ihm, darin, daſs ich behaupte, Lehmann's Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs entbehre der Controle, da er nur *eine* Analyse desselben gemacht hat. Wenn Hr. Marchand, da Lehmann sowohl den Harnstoff als die Salpetersäure bestimmt hat, die eine Wägung als Controle der andern ansieht, und somit, weil die Summe der Gewichte beider Stoffe mit dem Gewicht der angewendeten Substanz übereinstimmte, die Analyse für sicher und unbezweifelbar hält, so kann ich nicht hierin seiner Meinung seyn. So viel ich urtheilen kann, ist eine quantitative Analyse erst dann für controlirt zu halten, wenn die Unmöglichkeit ihrer Unrichtigkeit vorliegt. Dieſs ist aber erst dann der Fall, wenn mehrere Bestimmungen sämmtlicher bestimmbaren Bestandtheile des Körpers, der zu dem Zweck auch mehrmals dargestellt seyn muſs, nach derselben, oder besser noch nach verschiedenen Methoden gemacht worden sind, und diese gut übereinstimmen. Dieſs ist weder von Prout noch von Lehmann geschehen; ich kann daher beider Analysen nicht für controlirt halten, und deshalb wiederum nicht von der Existenz einer wasserfreien Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff überzeugt seyn, wenn auch eine neuerdings von Marchand angegebene Analyse dafür zu sprechen scheint. Die Uebereinstimmung dieser drei isolirt daste-

1) Diese Annalen, Bd. 66, S. 114.

Digitized by Google

henden Analysen kann aber auch nicht als ein Beweis für ihre Richtigkeit angesehen werden, da durch zwei derselben nur die Salpetersäure und nur durch eine neben dieser auch der Harnstoff bestimmt wurde, und da andererseits eine sehr bedeutende Anzahl von Untersuchungen von auf gleiche Weise erhaltenem salpetersauren Harnstoff damit im bestimmtesten Widerspruche steht.

Was nun die falsche Erklärungsweise der Analysen von Hrn. Marchand und mir betrifft, welche dieser mir zur Last legt, so begreife ich nicht, wie er der Meinung seyn kann, ich wolle behaupten, der Grund derselben sey in der bei 120° eingeleiteten Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs zu suchen. So zwar, wie Hr. Marchand meinen Aufsatz excerpirt, mufs es Denen, welche in dem Meinigen nicht nachlesen, so scheinen, als wäre diefs wirklich der Fall. Ich sage nämlich: »*Es ist also gewifs, dafs Marchand durch die Steigerung der Temperatur bis* 120° *C. eine Zersetzung einleitete, wodurch ich die Verschiedenheiten unserer Resultate erklären zu können glaubte.*« Diefs hat Hr. Marchand abgedruckt. Der darauf folgende Satz in meinem Aufsatze heifst aber: »*Diefs ist aber dennoch nicht der Fall*«, und nun folgt der Grund, weshalb jene bei 120° C. eingeleitete Zersetzung *nicht* zur Erklärung unserer Differenzen dienen kann.

Eher könnte mir Hr. Marchand vorwerfen, dafs ich aus meinen Versuchen den Schlufs ziehe, auch er habe beim Trocknen eine Zersetzung des Salzes eingeleitet, während er doch bei den seinigen eine ganz andere Verbindung vor sich haben konnte. Als ich meinen Aufsatz schrieb, glaubte ich nicht, diefs annehmen zu dürfen, weil Hr. Marchand selbst, wie aus seinem Aufsatze, namentlich dem Schlufs desselben, hervorgeht, der Meinung zu seyn schien, die Verbindung analysirt zu haben, welche immer sich abscheidet, wenn Harnstoff durch überschüssige Salpetersäure gefällt wird. Wenigstens mufs man es aus diesem Aufsatze schliefsen, und wenn ein Druckfehler, den Hr. Marchand in einer Anmerkung zu seiner »Nachträglichen Bemer-

Digitized by Google

kung etc.« [1]) zu verbessern bittet, den Sinn seines Aufsatzes entstellt, so ist dieſs eben nicht meine Schuld, und ich war, auf Hrn. Marchand's eigene Autorität gestützt, berechtigt, anzunehmen, daſs er dieselbe Verbindung analysirt habe, wie ich.

Als ich Hrn. Marchand's ersten Aufsatz [2]) von Neuem durchlas, stieſs mir ein Zweifel auf, ob er nicht doch etwa den salpetersauren Harnstoff anders dargestellt habe, wie ich. Er sagt nämlich: »*Zuerst wandte ich salpetersauren Harnstoff an, welcher aus seiner Auflösung durch Zusatz von Salpetersäure ausgefällt war*«. Es bleibt in der That ungewiſs, ob Hr. Marchand reinen oder salpetersauren Harnstoff in Wasser aufgelöst und mittelst Salpetersäure niedergeschlagen hat. Ja es muſs jeder unbefangene Leser der Construction des Satzes gemäſs letzteres für seinen wahren Sinn halten. Dessen ungeachtet glaubte ich aus dem letzten Satze des Aufsatzes schlieſsen zu dürfen, daſs Hr. Marchand dennoch eine Auflösung von reinem Harnstoff zur Darstellung seines Salzes angewendet hat. Obgleich dieser Schluſs seine Bestätigung durch die oben erwähnte »Nachträgliche Bemerkung etc.« erhalten hat, so schien es mir doch der Mühe werth, *da in der That eine in der Kälte bereitete concentrirte wäſsrige Auflösung von salpetersaurem Harnstoff durch Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag absetzt,* die so erzeugte Verbindung auf ihren Gehalt an Salpetersäure zu untersuchen, obgleich sie alle Eigenschaften mit dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Salze theilt, selbst die, aus ihrer wäſsrigen Auflösung durch Salpetersäure gefällt zu werden.

Ich stellte die Verbindung zwei Mal dar, trocknete sie bei 100° C. und bestimmte die darin enthaltene Salpetersäure, nach derselben Methode, mit kohlensaurem Baryt und Schwefelsäure, wie Marchand und nach ihm auch ich sie schon früher angewendet haben.

0,762 Grm. der einen Substanz gaben 0,7243 Grm. schwe-

1) Journ. f. pract. Chem., Bd. 35, S. 481. — 2) Ebend., Bd. 34, S. 248.

Digitized by Google

felsaure Baryterde. Diefs entspricht 0,3363 Grm. oder 44,14 Proc. Salpetersäure.

Aus 1,190 Grm. der zweiten erhielt ich 1,1215 Grm. schwefelsaure Baryterde, d. h. 0,5208 Grm. oder 43,76 Proc. Salpetersäure.

Aufserdem untersuchte ich noch ein Salz, welches aus einer sehr sauren Lösung beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grofsen Krystallen angeschossen war.

0,744 Grm. desselben gaben 0,707 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs beträgt 0,3283 Grm. oder 44,13 Proc. Salpetersäure.

0,832 Grm. eines anderen auf dieselbe Weise erhaltenen Salzes gaben 0,790 Grm. schwefelsaure Baryterde, d. h. 44,09 Proc. Salpetersäure.

Der Formel $C^2 H^4 N^2 O^2 + \dot{N} + \dot{H}$ entspricht ein Gehalt an Salpetersäure von 43,85 Proc. Diefs ist so nahe den gefundenen Mengen gleich, dafs ich nicht zweifle, dafs auch diese, wie oben erwähnt, erhaltenen Verbindungen so zusammengesetzt sind, wie die von mir früher mittelst der Elementaranalyse untersuchten. Es folgt aber mit Bestimmtheit aus diesen Versuchen, dafs auch die Verbindung, welche dadurch erhalten wird, dafs salpetersaurer Harnstoff in Wasser gelöst und aus dieser Lösung mittelst Salpetersäure gefällt wird, oder die sich bei freiwilligem Verdunsten einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Harnstoff in Salpetersäure abscheidet, nicht die von Hrn. Marchand angegebene Zusammensetzung hat.

Endlich habe ich noch des gewagten Schlusses Erwähnung zu thun, welchen mir Hr. Marchand vorwirft. In meinem Aufsatze beschrieb ich folgenden Versuch: Eine gewogene Menge bei 100° getrockneten Harnstoffs wurde mit einem starken Ueberschufs von Salpetersäure versetzt, die Mischung bei 60° bis 80° C. eingedampft, und bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der Gewichtszuwachs entsprach stets einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser. Ich schlofs daraus, dafs es keine Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff geben könne, die mehr als ein

Digitized by Google

Atom der Säure auf ein Atom Harnstoff enthielte. Hr. Marchand hält diesen Schluſs für gewagt. Man erlaube mir die Gründe, welche mich zu demselben leiteten, näher anzugeben. Ich ging von dem gewiſs von Jedermann anerkannten Grundsatze aus, daſs das Resultat vollkommen gleicher Bedingungen stets dasselbe seyn muſs. Wenn ich also nach Hrn. Marchand's Darstellungsweise seines sauren Salzes Harnstoff in Wasser auflöste und überschüssige Salpetersäure hinzufügte, so muſste ich dieselbe Verbindung in der Mischung haben, wie er, vorausgesetzt, daſs die zu seinen und meinen Versuchen angewendeten Substanzen vollkommen rein waren. Für die Reinheit der meinigen kann ich bürgen. Dampfte ich nun diese Auflösung ab, so war nicht einzusehen, weshalb die saure Verbindung, welche, wenn sie existirte, aus obigen Gründen in der Flüssigkeit enthalten seyn muſste, beim Abdampfen derselben zwischen 60° und 80° C. zersetzt werden sollte, da die Verwandtschaft zwischen der Salpetersäure und dem Harnstoff in dieser Verbindung nach Hrn. Marchand so groſs ist, daſs sie bei 140° C. nichts von ihrer Salpetersäure verliert. Hr. Marchand ist sogar der Meinung, daſs bei dieser Temperatur die Verbindung noch nicht zersetzt wird, was doch bei dem von mir untersuchten Salze schon bei 120° C. der Fall war. Es muſs also die von ihm dargestellte Verbindung eine sehr groſse Stabilität haben. Trotz dem war der erhaltene Gewichtszuwachs der Menge Salpetersäure und Wasser entsprechend, welche das neutrale Salz enthält. Es wird daher nicht ein gewagter Schluſs genannt werden dürfen, wenn ich, hierauf gestützt, gegen Hrn. Marchand's Meinung, die Nichtexistenz [1]) einer sauren Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff behauptete. Doch gebe ich Hrn. Marchand gern zu, daſs dieser Beweis dann ganz seine Kraft verliert, wenn die Umstände, welche bei Darstellung seines Salzes in Betracht kamen, verschieden von denen waren, welche bei Bildung der neutralen Verbindung obwalten. Dieſs ist es, was Hr. Marchand in seiner »Nach-

1) Von einem Beweise für die absolute Nichtexistenz einer Verbindung kann natürlich nie die Rede seyn.

Digitized by Google

träglichen Bemerkung etc.« dadurch andeutet, dafs er jene verschiedenen Umstände zu ermitteln sucht. Er hat sie aber nicht angeben, ja trotz vieler Versuche den Grund der Bildung seines Salzes nicht auffinden, er hat es sogar eben so wenig, wie irgend einer der Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, wieder darstellen können. Es ist also für jetzt kein Beweis für diese seine Meinung vorhanden, weshalb ich meinerseits ihr nicht beitreten kann.

Das Wesentliche unserer verschiedenen Ansichten besteht aber eigentlich in der verschiedenen Beantwortung der Frage, ob es eine saure Verbindung der Salpetersäure mit Harnstoff giebt oder nicht. Ich wende mich zur Kritik derselben.

Die Annahme ihrer Existenz stützt Hr. Marchand auf drei Analysen eines Salzes, das durch Fällung des Harnstoffs aus seiner Auflösung mit Salpetersäure erhalten war, und auf eine Untersuchung eines anderen, welches aus einer sehr sauren Auflösung in der Kälte angeschossen war. Durch welche Eigenschaften diese Salze sich von dem neutralen, dessen Existenz unbestreitbar ist, unterschieden, hat er nicht angegeben. Er stützt sich also bei der Annahme der sauren Verbindung *allein* auf seine Analysen. Er hat jedoch nur den Gehalt dieser Verbindungen an Salpetersäure bestimmt, und aufserdem differiren die Resultate dieser vier Bestimmungen unter einander um 1,13 Proc., eine Differenz, die viel gröfser ist, als sie sonst bei genauen Analysen zu seyn pflegt. Endlich hat Hr. Marchand die bei 140° getrocknete Verbindung auf ihren Gehalt an Salpetersäure untersucht, und schliefst aus einer einzigen Bestimmung derselben, die Verbindung sey wahrscheinlich wasserfrei geworden, obgleich das Resultat des Versuchs von dem der Berechnung um 1,4 Proc. abweicht. Es ist zu bedauern, dafs Hr. Marchand nicht eine Elementaranalyse seines Salzes gemacht hat. Dadurch würde er seine Ansicht von der Zusammensetzung desselben mit Bestimmtheit haben beweisen können, während so schon bei blofser Betrachtung der Versuche, abgesehen von allen anderen Gründen gegen

Digitized by Google

die Existenz einer sauren Verbindung, mancher Zweifel gegen die Richtigkeit von Hrn. Marchand's Resultaten aufkommen mufs.

Sämmtliche Elementaranalysen, die bisher zur Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs angestellt worden sind, stimmen so genau mit einander überein, wie es irgend verlangt werden kann. Die Uebereinstimmung von Regnault's und meinen Analysen mit der Berechnung habe ich schon in meinem Aufsatze nachgewiesen. Neuerdings haben Fehling [1]) und Schlieper [2]) die Elementaranalyse zu Untersuchung dieser Verbindung angewendet, und auch ihre Resultate stimmen mit denen von Regnault und mir genau überein. Sie fanden:

	Fehling.	Schlieper.		Berechnet.
		I.	II.	In 100.
Kohlenstoff	9,9	10,18	9,89	9,74
Wasserstoff	4,3	4,14	4,05	4,04
Sauerstoff	—	—	—	34,40
Stickstoff	—	—	—	51,82

Schlieper fand aufserdem das Volumverhältnifs des Stickstoffs und der Kohlensäure, welche bei der Verbindung sich bilden, $= 3 : 2$, was gleichfalls mit der Formel $C^2H^4N^2O^2 + \dot{N} + \dot{H}$ übereinstimmt.

Endlich finden meine Bestimmungen der Salpetersäure in der Verbindung mittelst kohlensaurer Baryterde und Schwefelsäure ihre Bestätigung in der Arbeit von Fehling und in den späteren Untersuchungen des Hrn. Marchand selbst, der in der Absicht, die Bedingungen der Bildung des sauren Salzes auszumitteln, mehrfach den salpetersauren Harnstoff darstellte und seinen Gehalt an Salpetersäure bestimmte. In fünf Versuchen erhielt Hr. Marchand Zahlen, die mit Bestimmtheit nachweisen, dafs die neuerdings von ihm untersuchten Verbindungen den von mir untersuchten, was den Salpetersäuregehalt betrifft, gleich zusammengesetzt waren. Fehling ist zu denselben Resultaten gekommen. Seine fünf Bestimmungen der Salpetersäure bestätigen die Formel $C^2H^4N^2O^2 + \dot{N} + \dot{H}$.

1) Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 55, S. 249. — 2) A. a. O. S. 256, Anm.

Digitized by Google

Die Untersuchungen von Werther, welche Hr. Marchand in seiner »Nachträglichen Bemerkung« anführt, sprechen auch nicht für die Existenz einer sauren Verbindung, obgleich sie mit den meinigen nicht genau übereinstimmen. Werther fand nämlich stets *weniger* Salpetersäure, als der neutralen Verbindung entsprechen würde. Fehling und ich haben gezeigt, und ich habe es durch neue Versuche bestätigt gefunden, dafs der salpetersaure Harnstoff schon bei 120° C. sich unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak zersetzt. Der Rückstand enthält dann weniger Salpetersäure, als das unzersetzte Salz. Werther hat seine Verbindungen bei 125° C. getrocknet, und es erklären sich also dadurch die Differenzen unserer Versuche hinreichend. Hr. Werther hatte die Güte, mir etwas des von ihm untersuchten Salzes zur Analyse zu überlassen. Ich fand 44,12 Proc. Salpetersäure in der bei 100° getrockneten Verbindung. Dieser Versuch bestätigt die Erklärungsweise unserer verschiedenen Resultate vollkommen.

Gegen die Existenz einer sauren Verbindung sprechen noch die oben angeführten Versuche. Wenn eine Verbindung aus einer Auflösung mittelst einer andern niedergeschlagen wird, so vermuthet man von vorn herein, dafs der Grund dieser Fällung darin zu suchen ist, dafs erstere von letzterer etwas aufgenommen hat, und dafs dadurch eine schwerer lösliche Verbindung erzeugt worden ist. In den erwähnten Versuchen wurde salpetersaurer Harnstoff in Wasser aufgelöst und mit Salpetersäure gefällt; man sollte also vermuthen, dafs jener dabei noch mehr von dieser Säure aufgenommen hat. Die Analysen beweisen das Gegentheil, und es ist auch auf diese Weise nicht möglich eine saure Verbindung zu erhalten.

Endlich habe ich gezeigt, dafs beim Abdampfen von Harnstoff mit überschüssiger Salpetersäure die von Hrn. Marchand angegebene, nach ihm bei 140° noch nicht zersetzbare saure Verbindung sich nicht bildet, wenn man sie auch bei nur 60° bis 80° C. abdampft und bei 100° C. vollständig trocknet.

Digitized by Google

Erwägt man, dafs Hr. Marchand selbst die Gründe der Bildung seiner sauren Verbindung nicht anzugeben, ja dafs sie nicht mehr darzustellen vermag, so liegt es wohl näher, den Grund des Resultats seiner früheren Analysen in einer Verunreinigung der von ihm untersuchten Substanz oder der angewendeten Reagentien zu suchen, als die Existenz einer sauren Verbindung anzunehmen. Ich meinerseits kann nicht anders als diese Ansicht für die meinige anerkennen.

Nach dem Angeführten überlasse ich es der Entscheidung der Chemiker, ob die von Hrn. Marchand angegebene Verbindung als existirend angenommen werden dürfe oder nicht.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs ich Hrn. Marchand's Meinung nicht theilen kann, dafs wenn ein Chemiker, und sey es der ausgezeichnetste, irgend eine Verbindung erhalten zu haben angiebt, die er nur durch die Resultate einiger Analysen charakterisirt, durch welche aber auch nur *ein* Bestandtheil derselben bestimmt wird, diese Verbindung in unsere Wissenschaft als existirend aufgenommen werden müsse, auch wenn es allen anderen sich damit beschäftigenden Personen nicht gelingt, sie wieder zu erhalten, ja selbst dem nicht, der sie zuerst dargestellt zu haben glaubte. Gelingt es aber Hrn. Marchand, seine Verbindung wieder zu erhalten und die Bedingungen ihrer Bildung anzugeben, so bin ich gewifs der Erste, der seiner Meinung beitritt.

XIV. *Einfaches Verfahren, Stahllamellen bis zum Maximum ihrer Tragkraft zu magnetisiren; von R. Böttger.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser, wie die beiden folgenden Notizen, aus dem nächstens erscheinenden 3. Hefte seiner „Beiträge zur Physik und Chemie".)

Es sind in der neueren Zeit eine Menge Verfahrungsweisen, natürlichen Magneten sowohl, wie Stahlstäben und Stahl-

Digitized by Google

Stahllamellen einen bleibenden Magnetismus zu ertheilen, bekannt geworden, dafs es wünschenswerth erschien, vergleichende Versuche über alles der Art bekannte anzustellen, um namentlich zu sehen, welche von allen diesen Methoden sich wohl in der Praxis als die bewährteste empfehlen möchte. Solche Versuche habe ich denn zu verschiedenen Zeiten und in sehr grofser Anzahl angestellt, und dabei selbst gemachte Erfahrungen und Beobachtungen in der einen oder der anderen Weise nicht aufser Acht gelassen. Ich habe dabei Resultate, gestützt auf Mefsversuche, hervorgehen sehen, deren vorläufige *Andeutung* gewifs Manchem hier willkommen seyn dürfte. Ein Hr. Billand theilte bekanntlich im Jahre 1843 der Pariser Academie ein in den *Compt. rend., Tom. XVII, p.* 248, näher beschriebenes und in diesen Annalen in Bd. LX, auf S. 320, zur Sprache gebrachtes Verfahren mit, *Magneteisensteinen* auf dem Wege der Kunst einen dauernden starken Magnetismus zu ertheilen, ohne zu wissen, dafs ganz dasselbe Verfahren bereits schon früherhin von Aimé [1]) in Anregung gebracht worden. Billand empfiehlt nämlich, einen natürlichen Magnet zwischen mäfsig angefachten Kohlen langsam zu erhitzen, die Hitze allmälig bis zur Rothgluth zu steigern, und ihn dann an die Pole eines kleinen Elektromagneten anzulegen und den Contact bis zu dem nach und nach eintretenden Erkalten des Magneteisensteins zu unterhalten, wobei er aufserdem als noch besonders vortheilhaft hervorhebt, die Stärke des den Elektromagnet erzeugenden Stromes in eben dem Verhältnisse wachsen zu lassen, in welchem sich die Temperatur des Magneteisensteins deprimire.

Abgesehen davon, dafs diese Art sich, behufs technischer oder wissenschaftlicher Zwecke, stark wirkende Magnete zu verschaffen, in unseren Tagen gar keine Anwendung mehr findet, und aus längst bekannten Gründen sich auch als völlig unpractisch erweist, sey hier nur das noch erwähnt, dafs die auf diese Weise erzielte Tragkraft des Magneteisensteins (die, beiläufig gesagt, *höchst unbedeutend* ist) der-

1) Bd. XXXV, S. 206.

Digitized by Google

jenigen, welche man erhält, wenn man den Stein bei *gewöhnlicher* Temperatur, d. h. im *nicht erhitzten* Zustande, derselben Procedur unterwirft, meinen Beobachtungen zufolge, *völlig gleich* ist, und dafs ferner das Ablöschen eines so behandelten *erhitzten* Steins, in Wasser, wovon namentlich Aimé sich kein besonderes günstiges Resultat verspricht, *ganz unwesentlich* ist. Auch kann ich die Erfahrung des letzteren, dafs eine weiche, zuvor glühend gemachte und so an die Pole eines kräftigen Elektromagnet angelegte, hierauf in Wasser abgelöschte und gehärtete Stahllamelle zu einem kräftigeren Magnet werde, als bei nicht vorher eingeleiteter Erhitzung, keineswegs bestätigen, indem ich durch angestellte Mefsversuche gefunden, dafs durchaus kein merklicher Unterschied zwischen beiden Verfahrungsweisen obwaltet. Es fragt sich nun noch, ob die erst ganz vor Kurzem von dem Cantonrichter Elias in Harlem empfohlene Methode [1]) allen Anforderungen, die man an ein Verfahren der Art, welches sich zur Aufgabe gemacht, die *allergröfste Tragkraft* in einer Stahllamelle mittelst Elektromagnetismus zu erzielen, wirklich entspreche. Ich mufs gestehen, dafs, meinen Beobachtungen zufolge, das Elias'sche Verfahren zwar von allen bis *jetzt* bekannt gewordenen als das *einfachste* und *zweckmäfsigste* genannt zu werden verdient, dafs man aber in vielfacher Beziehung ein noch weit *vortheilhafteres* Resultat (namentlich was die *absolute Gleichheit* der Stärke und Tragkraft *beider Schenkel* einer *Stahllamelle* betrifft) erhält, wenn man (wenigstens bei der Magnetisirung einer stimmgabelförmig gebogenen *Stahllamelle*) zwar ganz so wie Elias in der unten angeführten Stelle beschrieben verfährt, aber statt der daselbst empfohlenen *einfachen Drahtspirale*, sich vielmehr einer *doppelten*, d. h. einer wie eine ∞ geformten *Bandspirale* und derjenigen Streichmethode bedient, die meines Wissens zuerst von F. Fischer (vergl. dessen kleine Brochüre, welche betitelt ist: »Practische Anleitung zur vortheilhaften Verfertigung und Zusammenfügung künstlicher Magnete, besonders der

1) Vergl. Bd. LXII, S. 249.

Digitized by Google

Hufeisen u. s. w., Heilbronn 1833«) in Ausübung gebracht wurde, dafs man nämlich hier in unserem Falle beide Schenkel der Lamelle *zugleich* dem elektromagnetischen Strome aussetzt. Man gewinnt auf diese Weise, falls sonst Alles, namentlich Breite und Länge der Bandspirale, zu der Stärke der zu diesen Versuchen dienenden Grove'schen Batterie in gehörigem Verhältnisse steht, Stahlmagnete von kaum geahneter Tragkraft, und ich nehme daher keinen Anstand, dieses etwas abgeänderte Verfahren allen docirenden Physikern, den Mechanikern u. s. w., auf's Dringendste zu empfehlen.

XV. *Ueber Amalgamation des Stabeisens, Stahls und Gufseisens behufs der sogenannten Feuervergoldung; von R. Böttger.*

Fast alle Handbücher der Chemie stimmen darin überein, dafs wegen der äufserst geringen Affinität des Quecksilbers zu Stabeisen, Stahl und Gufseisen, eine Amalgamation oder wirkliche Verbindung dieser letzteren mit ersterem, zur Zeit ein noch nicht gelöstes Problem sey, und dafs höchstens nur bei gleichzeitiger Anwesenheit und Vermittlung von *Kalium* oder *Natrium* eine ganz oberflächliche Verbindung der Art bis jetzt habe zu Wege gebracht werden können. Da ich mich nun auf specielles Ansuchen mehrerer ausgezeichneter Techniker schon vor Jahren veranlafst sah, diesem Gegenstande meine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, und ich, durch gewisse Analogien geleitet, auch wohl vermuthen konnte, eine Amalgamation des Eisens müsse jedenfalls auch ohne Mitanwendung des kostspieligen Kaliums zu bewerkstelligen seyn, so sann ich auf Mittel, diefs auf eine wo möglich einfache und wohlfeile Weise zu erreichen. Es galt nämlich, ein practisches Verfahren aufzufinden, Stabeisen, Stahl und Gufseisen, behufs der Feuervergoldung, ohne diese Me-

Digitized by Google

alle zuvor mit einem Ueberzuge von Kupfer zu versehen, zu verquicken.

In dem Verhalten des Natriumamalgams zu gewissen Salzsolutionen, mit welchem ich früherhin vielfache Versuche zur Gewinnung des Ammoniumamalgams angestellt hatte [1]), fand ich für vorliegenden Zweck einen gewissen Anhaltpunkt, indem ich schlofs, dafs wahrscheinlich auch wohl das stark elektropositive *Zink* geeignet seyn möchte, die Verbindung des Eisens mit Quecksilber zu vermitteln. Ohne den Leser mit Aufzählung aller derjenigen Vorversuche, deren Anstellung ich zur Erreichung des vorgesteckten Zieles für nöthig erachtete, zu ermüden, will ich vielmehr sogleich das Verfahren selbst in der Kürze hier mittheilen, wobei ich nicht unterlassen mag, zu bemerken, dafs sich dasselbe wegen seiner grofsen Einfachheit auch bereits schon den Weg in einige grofse Stahlwaarenfabriken gebahnt hat.

Man bringe in ein glasurtes Thongefäfs, oder besser, in ein Porcellangefäfs 12 Gewichtstheile Quecksilber, 1 Theil Zink, 2 Th. Eisenvitriol, 12 Th. Wasser und $1\frac{1}{2}$ Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gew., werfe das zu amalgamirende Stab- oder Gufseisen, oder den Stahl ebenfalls in jenes Gefäfs, bringe die Masse zum Kochen, oder falls man vielleicht nur einen *Theil* eines gufseisernen oder stählernen Gegenstandes zu verquicken Willens seyn sollte, senke man nur *diesen* ein. In ganz kurzer Zeit findet man, dafs sämmtliche Gegenstände, seyen sie aus Stahl, Gufs- oder Stabeisen, mit einer spiegelblanken dünnen Schicht Quecksilbers überzogen sind. Der Vortheil so behandelten Eisens behufs der Feuervergoldung springt in die Augen, da das hier in vieler Beziehung störend wirkende Kupfer, womit man das im Feuer zu vergoldende Eisen zuvor überziehen mufste, gänzlich wegfällt. Auf dem so mit Quecksilber überzogenen Eisen breitet sich das zur Vergoldung dienende Goldamalgam sehr gleichförmig aus; es bedarf dann nur noch der Erhitzung, um alles Quecksilber und mit diesem vielleicht auch Spuren von Zink zu verflüchtigen,

1) Vergl. meine Beiträge zur Physik und Chemie. Heft I, S. 86.

Digitized by Google

und den eisernen Gegenstand mit einem Ueberzuge von reinem kupferfreien Golde hervortreten zu sehen.

XVI. *Ueber die Gewinnung reinen Eisens in cohärenter Gestalt mittelst Galvanismus;*

von R. Böttger.

Die Beobachtung Péligot's, auf chemischem Wege durch Zerlegung des Eisenchlorürs mittelst darübergeleiteten Wasserstoffgases reines Eisen, theils in glänzenden Octaëdern, theils in kleinen schmiedbaren Lamellen zu gewinnen, war für mich zu interessant, als dafs ich hätte unversucht lassen sollen, ob es nicht vielleicht auch möglich sey, auf *galvanischem* Wege, *mit* oder *ohne* Batterie, denselben Zweck zu erreichen. Es ist früherhin zwar schon einigemale (in der neueren Zeit, wenn ich nicht irre, von Capitaine) behauptet worden, dafs man bei Behandlung einer möglichst neutral reagirenden concentrirten Lösung von Eisenchlorür durch blofses Kochen mit Zink, metallisches Eisen gewinnen könne; indefs beruhen diese und ähnliche Angaben sicherlich auf Täuschungen, indem mir niemals, wie mannichfach ich auch den Versuch und die dabei in Betracht kommenden Umstände abändern mochte, gelang, metallisches Eisen überhaupt, noch viel weniger eine reine, fest zusammenhängende Eisenmasse auf diesem Wege zu produciren. Meinen Beobachtungen zufolge [1]) sieht man nämlich bei der Behandlung der Eisensalze mit *blofsem Zink* meist nur *Oxydhydrat*, und in einzelnen Fällen ein grauschwarzes, wie Hammerschlag aussehendes, die Magnetnadel afficirendes *Oxyduloxyd* resultiren, während Gold-, Platin-, Palladium-, Kadmium-, Silber-, Kupfer-, Zinn-, Bleisalze u. s. w. bei gleicher Behandlung lediglich ihre metallische Grundlage absetzen.

1) Vergl. *Frankfurter Gewerbfreund*, Jahrg. IV, S. 212 *Anmerk.*

Digitized by Google

Bei weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes, namentlich bei der Untersuchung, ob vielleicht bei der Zerlegung des einen oder des anderen Eisensalzes mittelst einer *constant wirkenden galvanischen Säule* reines metallisches Eisen sich möchte gewinnen lassen, habe ich das Vergnügen gehabt, höchst interessante Resultate hervorgehen zu sehen. Meine früheren, die galvanische Zerlegung gewisser Doppelsalze des *Zinks, Platins* und *Nickels* betreffenden Beobachtungen berechtigten mich gewissermafsen zu der Annahme, es möchten sich auch wohl die entsprechenden Doppelsalze des Eisens auf dieselbe einfache Weise zerlegen lassen. Und in der That habe ich meine Vermuthung vollkommen bestätigt gefunden. Zersetzt man nämlich mit einer etwa aus drei oder vier sechs- bis achtquadratzölligen Elementen bestehenden Daniell'schen constant wirkenden Batterie eine gesättigte Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak* oder von *Ammoniumeisenchlorür* mit der Vorsicht, dafs die in die Salzsolution eingetauchte, aus einem Eisenblech bestehende Anode durch eine *Membran* von der Kathode geschieden ist, so sieht man augenblicklich die letztere sich mit einer spiegelblanken, fast silberweifsen Schicht metallischen Eisens bekleiden. Regulirt man, durch Einschaltung einer Magnetnadel, den elektrischen Strom genau so, dafs an der Kathode kein Wasserstoffgas frei wird, so sieht man, falls man die Eisensalzlösung immer auf dem Punkte der Sättigung erhält, schon innerhalb weniger Tage die Kathode mit einer dicken Schicht reinen Eisens überwachsen. Auf diese Weise ist es mir gelungen ein Guldenstück galvanoplastisch zu copiren, mufs aber bemerken, dafs die auf diese Weise erzeugte Eisenplatte eine solche Sprödigkeit besafs, dafs es kaum gelang, sie unbeschädigt von dem Guldenstücke zu trennen. Bei einem auf diese Eisenmünze geführten schwachen Hammerschlag sah ich sie in unzählige Stücke zerspringen, ich glaube daher nicht, dafs die Gewinnung des Eisens auf galvanoplastischem Wege jemals zu technischen Zwecken wird sich benutzen lassen, obwohl das Factum an sich in rein wissenschaftlicher Beziehung gewifs von einigem Interesse ist.

Digitized by Google

Fortgesetzte Versuche haben mich ferner gelehrt, dafs ein *Gemisch* von *Ammoniumeisenchlorür* und *schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak* noch weit geeigneter ist, bei seiner Zersetzung auf galvanischem Wege, metallisches Eisen auszuscheiden, als jedes der genannten Salze für sich. Da man nun bekanntlich bei der Vermischung und Auflösung von ungefähr 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol und 1 Gewichtstheil Salmiak in Wasser eine Salzlösung erhält, aus der in einiger Zeit zuerst schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, und am Ende Ammoniumeisenchlorür herauskrystallisirt, so empfehle ich zu der mehrerwähnten Eisenproduction auf galvanischem Wege, sich stets einer *concentrirten Lösung von 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol und 1 Gewichtstheil Salmiak* zu bedienen.

Selbst ohne Mitanwendung einer Daniell'schen Batterie und zwar durch blofsen einfachen Contact mittelst eines Zinkstäbchens ist man im Stande ein elektronegatives Metall in vorerwähnter Salzsolution mit einer dünnen, spiegelblanken Schicht metallischen Eisens zu bekleiden. Erhitzt man nämlich eine ziemlich gesättigte Lösung von Salmiak und Eisenvitriol in einer Porcellanschale zum heftigsten Sieden, und senkt dann ein blank gescheuertes Kupfer- oder Messingblech unter gleichzeitiger Berührung eines Zinkstreifens in jene Lösung, so überziehen sich in wenig Augenblicken jene Metallbleche mit einer dünnen Schicht Eisen, welche so fest haftet, dafs sie recht gut den Polirstahl verträgt, und eine genäherte Magnetnadel heftig afficirt. Bedient man sich statt eines Zinkstreifens vielmehr einer Quantität *granulirten Zinks*, welches man unmittelbar in die kochende Eisensalzlösung wirft, und trägt dann Sorge, dafs der mit Eisen zu überziehende Gegenstand mit mehreren Zinkpartikelchen zugleich in Contact kommt, so erscheint der Eisenüberzug fast momentan.

Digitized by Google

XVII. *Einiges über die Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien;*
von Th. Scheerer in Christiania.

Das specifische Gewicht eines Minerals zu bestimmen, ist sehr leicht, wenn es sich dabei nur um eine bis zur ersten Decimalstelle gehende Genauigkeit handelt, schwieriger aber, wenn die Genauigkeit sich bis zur zweiten, und sehr schwierig, wenn sie sich bis zur dritten Decimalstelle erstrecken soll; und wenn noch hinzukommt, dafs man nur eine geringe, kaum 1 bis 2 Grm. überschreitende Menge des Minerals besitzt, und dafs dasselbe zu den specifisch schweren gehört. Hat man ein einzelnes, hinreichend grofses und reines Stück eines Minerals, so giebt es kaum eine einfachere und zweckmäfsigere Methode zur Bestimmung seines spec. Gewichts, als dafs man dasselbe, an einem Haare aufgehängt, unter Wasser wägt. Sehr oft ist man aber genöthigt das Mineral in vielen kleinen Stücken oder sogar in Pulverform anzuwenden, und in diesem Falle ist der Ausfall der Wägung in hohem Grade von der dazu angewendeten Vorrichtung abhängig. Nicht selten bedient man sich hierzu eines an einem dünnen Metallbügel befestigten Uhrglases, auf welchem die betreffenden kleinen Stücke oder das Pulver des Minerals unter Wasser gewogen werden. Ein solcher Apparat ist jedoch, selbst wenn man ihn mit einer sehr guten Waage (z. B. einer Oertling'schen oder Kleiner'schen) in Verbindung setzt, sowohl wegen seiner Form, als der zwischen Glas und Wasser stattfindenden Friction, mit einer nicht unbedeutenden Trägheit behaftet, durch welche leicht eine Unsicherheit von einigen Milligrammen entsteht. Ein genaueres Resultat erhält man bei Anwendung eines konischen Eimerchens von Silber mit einem nach aufsen gewölbten Boden, wie ihn Mar-

Digitized by Google

chand und ich zur specifischen Gewichtsbestimmung des Schwefels [1]) in seinen dimorphen Zuständen angewendet haben. Schon seit einigen Jahren bediene ich mich jedoch eines andern Apparats, den ich, wegen seiner noch gröfseren Zweckmäfsigkeit, glaube anempfehlen zu können.

Fig. 1.

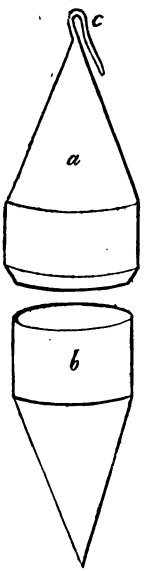
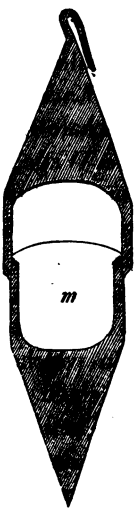


Fig. 2.



Die Construction dieses Apparats geht aus den Fig. 1 und 2 hervor. Fig. 1 zeigt die beiden auseinandergenommenen Theile *a* und *b* des Apparats in perspectivischer Ansicht, Fig. 2 den zusammengesetzten Apparat im senkrechten Durchschnitt. Jeder der beiden Theile ist aus einem massiven Stück Silber auf der Drehbank gedreht. Der untere Theil *b* wird nur durch Friction von dem oberen Theile *a* festgehalten. Bei *c* wird das zum Aufhängen der Vorrichtung bestimmte Haar befestigt. Der Raum *m* ist dazu bestimmt, die Stücke oder das Pulver des Minerals aufzunehmen, dessen spec. Gewicht bestimmt werden soll. Der von mir gebrauchte Apparat, welcher etwa von der in der Zeichnung angegebenen Gröfse ist, wiegt 17,8 Grm.

Um eine specifische Gewichtsbestimmung vermittelst dieser Vorrichtung vorzunehmen, verfahre ich folgendermafsen. Sowohl das abgewogene Mineral wie der auseinandergenommene Apparat werden, jedes für sich, unter destillirtem Wasser ausgekocht und darunter hinreichend erkalten gelassen. Man schliefst darauf den Apparat unter Wasser, und bringt ihn in diesem mit Wasser gefüllten Zustande

1) Erdmann's und Marchand's Journal, Bd. 24, S. 139.

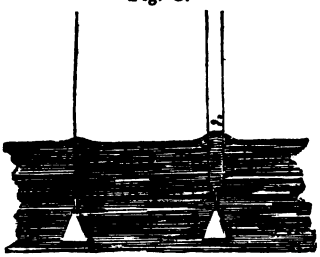
Digitized by Google

in die mit Wasser gefüllte Schale, welche die Mineralstücke enthält. Am sichersten und bequemsten geschieht das Einfüllen der letzteren in den unteren Theil *b*, wenn dieser, nach dem Oeffnen des Apparats, in einen unter dem Wasser derselben Schale befindlichen Platintiegel einigermafsen aufrecht gestellt wird, und man alsdann die einzelnen Mineralstücke mit Hülfe einer Pincette hineinbringt. Der solcherweise gefüllte untere Theil *b* wird nun durch den oberen Theil *a* unter Wasser geschlossen, und vermittelst eines Haares, welches an jedem Ende mit einer kleinen Schlinge versehen ist, aus der Schale in ein mit Wasser gefülltes Glas gehoben und an die Wage gehängt. Ist man genöthigt das Mineral in Pulverform anzuwenden, so ist die Operation des Einfüllens mit etwas mehr Schwierigkeit verbunden. Man kocht alsdann das Pulver am besten in einem Platintiegel aus, den man, nach dem Erkalten, sammt dem darin befindlichen Wasser und Mineralpulver, unter das Wasser der Schale bringt, in welcher sich der Apparat befindet, worauf man leicht einen Weg finden wird, auf welchem das Pulver in den Theil *b* gebracht werden kann. Uebrigens brauche ich kaum daran zu erinnern, dafs es durchaus nicht nöthig ist, die *ganze* Quantität des abgewogenen Mineralpulvers in den Apparat zu bringen, da es sich von selbst versteht, dafs man nach jeder specifischen Wägung das *wirklich* dazu angewendete Quantum des Minerals durch eine zweite (absolute) Wägung näher bestimmen mufs.

Sowohl wegen seiner Form als der zwischen polirtem Metall und Wasser stattfindenden geringen Friction bewegt sich der Apparat mit grofser Leichtigkeit im Wasser auf und nieder, und die Wage (ich bin im Besitz einer Kleiner'schen) verliert so wenig an ihrer Empfindlichkeit, dafs 1 bis $\frac{1}{2}$ Milligrm. noch einen vollkommen deutlichen Ausschlag geben, zumal wenn man die Wage durch einen sanften Stofs an die in der Luft hängende Schale in kleine Schwingungen versetzt. Es ist jedoch hierbei erforderlich, dafs man den Apparat nur an einem *einfachen*

Digitized by Google

Fig. 3.



Haare, wie Fig. 3, nicht aber an einem *doppelten*, wie Fig. 4 zeigt, befestigt hat. Dieser Unterschied scheint unwesentlicher, als er es wirklich ist. Der Grund der geringeren Empfindlichkeit im ersten Falle liegt in der Capillarität, wodurch sich, beim Aufwärtsbewegen des Apparats, zwischen den beiden, dicht bei einander befindlichen Haaren ein kleiner Wasserberg α angehäuft und, beim Niederbewegen desselben, eine entsprechende Vertiefung im Wasser gebildet wird. Bei *einem* Haare ist dieſs natürlich sowohl in absolut als in verhältnifsmäfsig geringerem Grade der Fall.

Welche Genauigkeit in der Bestimmung des spec. Gewichts man durch diese sehr einfache Vorrichtung erreichen könne, geht aus folgenden Versuchen hervor, welche ich über das spec. Gewicht des Quarzes anstellte.

Ein ausgezeichnet reiner, vollkommen wasserklarer Quarzkrystall, dessen absolutes Gewicht 13,218 Grm. betrug, wog, an einem Haare unter Wasser befestigt, 8,235 Grm., woraus sich ein spec. Gewicht von 2,653 ergiebt. Das Wasser hatte eine Temperatur von etwa 14° R. Derselbe Quarzkrystall wurde darauf in Stücke zerschlagen, und verschiedene Quantitäten derselben wurden dazu angewendet, um eine spec. Gewichtsbestimmung vermittelst des gedachten Apparats zu machen. Die Resultate waren folgende:

Gewicht der angewendeten Quarzstücke in der Luft.	unter Wasser.	Spec. Gewicht.	Differenz.
Grm.	Grm.		Grm.
3,226	2,010	2,653	0,000
2,573	1,604	2,655	+0,002
2,100	1,308	2,652	−0,001
1,656	1,032	2,654	+0,002
1,320	0,821	2,652	−0,001
1,066	0,664	2,652	−0,001
0,845	0,526	2,649	−0,004
0,501	0,3125	2,658	+0,005
0,344	0,215	2,666	+0,013

Digitized by Google

Es ergiebt sich also hieraus, dafs man bei der Anwendung dieses Apparats im Stande ist, das spec. Gewicht des Quarzes mit fast vollkommener Genauigkeit bis zur dritten Decimalstelle zu bestimmen, selbst wenn eine Quantität dieses Minerals von nur etwa 1 Grm. angewendet wird. Diefs ist eine Genauigkeit, wie sie, bei specifischen Gewichtsbestimmungen von Mineralien, in den meisten Fällen nicht leicht von gröfserer Schärfe erfordert wird. Bei der Bestimmung des spec. Gewichts solcher Mineralien, welche specifisch leichter als Quarz sind, braucht man, um eine gleiche Genauigkeit zu erreichen, natürlich nur etwa um so viel weniger anzuwenden, als es durch das Verhältnifs, in welchem die spec. Gewichte beider Mineralien zu einander stehen, bedingt wird, während man bei Mineralien, deren spec. Gewicht gröfser als das des Quarzes ist, in demselben Verhältnifs mehr anwenden mufs.

XVIII. *Meteoreisen im Staat New-York.*

Zu Cambria, bei Lockport, in der Grafschaft Niagara, Staat New-York, hat man im August 1844 beim ersten Bepflügen eines Feldes eine Eisenmasse von ellipsoïdischer Gestalt, 18 Zoll Länge und $5\frac{1}{2}$ Zoll Breite gefunden, die sich in jeder Hinsicht als meteorisch erwies. Zersägt, polirt und mit Salpetersäure geätzt, zeigte sie, neben Punkten von Schwefelkies, die Widtmanstätten'schen Figuren sehr schön. Analyisrt fanden sich darin: *Eisen* 95,540 und Nickel 5,037 (ohne Spur von Kupfer, Kobalt, Blei, Arsen etc.). Als indefs, nach des Herzogs De Lugnes Erfahrung (*Ann. de Mines, T. V, p.* 161), das bei der Analyse erhaltene Eisenoxyd mehrmals (8 Mal) aufgelöst und wieder gefällt wurde, ergaben sich: *Eisen* 94,224 und *Nickel* 6,353. Das spec. Gewicht betrug 7,5257. (Silliman in seih. Journ., *T. XLVIII, p.* 391.)

Digitized by Google

XIX. *Ueber die Pflanzenernährung;*

von Dr. J. Goldmann,
Lehrer der Naturwissenschaften an der Dorotheenstädter Stadtschule in Berlin.

Die Theorie der Pflanzenernährung ist für den Land- und Gartenbau von so grofser Wichtigkeit, dafs jedem Naturforscher, dessen Geschäfte es nicht gestatten eigene Beobachtungen über diesen Gegenstand anzustellen, daran gelegen seyn mufs, die Resultate genauer Versuche zu erfahren, um daraus ersehen zu können, ob sich die vom Hrn. Prof. C. H. Schultz in seiner Schrift: »Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung«, aufgestellte neue Theorie bewähre oder nicht. Aus diesem Grunde theile ich einige von meinen Untersuchungen, welche ich im Sommer 1844 und 1845 anstellte, mit.

Von verschiedenen Pflanzen wurden 200 Gran frische, gesunde Blätter ohne Stiele zur Beobachtung gewählt, und nachdem auf beiden Blattflächen unter abgekochtem Wasser mittelst einer kleinen Bürste die adhärirende Luft möglichst entfernt war, wurden sie in die mit der Flüssigkeit gefüllten Glascylinder gebracht und diese auf flachen Tellern mit Spreewasser dem Lichte ausgesetzt.

Die Auflösungen der sauren Salze, Säuren etc. wurden, nach dem von Hrn. Schultz angegebenen Concentrationsgrade, in abgekochtem Regen- oder Brunnenwasser gemacht, welches ich theils in verschlossenen Gefäfsen, theils an freier Luft bis zur Temperatur des Brunnenwassers hatte abkühlen lassen. Gleichzeitig mit jenen Auflösungen wurde eine gleiche Menge Blätter von derselben Pflanze in einem eben so grofsen Glascylinder ($1\frac{1}{4}$ Quart Inhalt), der mit gewöhnlichem Brunnenwasser oder mit kohlensaurem Brunnenwasser (solches, in welches ich hatte Kohlensäure eintreten lassen) gefüllt war, dem Lichte ausgesetzt, um daraus ersehen zu können, in welcher Flüssigkeit die gröfste Menge

Digitized by Google

Sauerstoff entwickelt werde. Das entwickelte Gas wurde, nachdem ich es zwei Mal in dem von mir im nächsten Hefte zu beschreibenden Apparate mit Kalkwasser geschüttelt hatte, an einem gleich lebhaften Entzünden eines glimmenden Holzspans in allen Fällen für gleich reines Sauerstoffgas gehalten.

1) Wallnufsblätter entwickelten in einer Weinsteinsolution ($\frac{1}{2}$ Proc. Weinstein in 40 Unzen abgekochten, in verschlossenen Gefäfsen abgekühlten Regenwassers gelöst) innerhalb acht Stunden 11 Ccm. (Kubikcentimeter) Gas, welches 1 Ccm. Kohlensäure an Kalkwasser abtrat, während eben so viel Wallnufsblätter in Brunnenwasser 67 Ccm. Gas entwickelten, von welchen Kalkwasser 4 Ccm. absorbirte.

2) Stechapfelblätter entwickelten in solcher Auflösung innerhalb vier Stunden 8 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 26 Ccm.; Kalkwasser verschluckte von beiden Gasgemengen 1 Ccm.

3) Weinblätter entwickelten in solcher Auflösung innerhalb acht Stunden 12 Ccm. Gas, von welchen Kalkwasser 2 Ccm. verschluckte. Am folgenden Tage wurden in dieselbe Lösung frische Weinblätter gebracht, welche innerhalb acht Stunden 10 Ccm. entwickelten; Kalkwasser absorbirte von diesem Gase 1 Ccm. In derselben Lösung wurden zum dritten Male frische Weinblätter dem Lichte ausgesetzt; nach acht Stunden hatten sie 10 Ccm. Gas entwickelt, welches an Kalkwasser 1 Ccm. Kohlensäure abtrat. Die saure Reaction der Auflösung war nicht verschwunden.

4) In einer Weinsteinsolution, zu welcher abgekochtes, an der Luft abgekühltes Regenwasser genommen wurde, entwickelten innerhalb acht Stunden Wallnufsblätter 26, Blätter von *Cornus alba* 24, Blätter von *Mentha crispata* 19, Stechapfelblätter 25, Apfelblätter 47, Weinblätter 50 Ccm. Gas. Kalkwasser absorbirte von dem Gase der Wallnufsblätter $\frac{1}{2}$, der Blätter von *Cornus alba* 2, der Blätter von *Mentha crispata* 1, der Stechapfelblätter 1, der Apfelblätter 1, der Weinblätter 1 Ccm. Eine gleiche Menge

Digitized by Google

Weinblätter entwickelte an demselben Tage innerhalb acht Stunden 58 Ccm. Gas in Brunnenwasser, und Apfelblätter 50 Ccm.; Kalkwasser absorbirte von beiden Gasmengen 1 Ccm.

In die Weinsteinsolution, in welcher Weinblätter 50 Ccm. Gas entwickelt hatten, wurden zum zweiten Male frische Weinblätter gebracht, die nach acht Stunden wiederum 50 Ccm. Gas entwickelt hatten, aber die saure Reaction der Lösung war nicht verschwunden. Ueberhaupt habe ich es bei allen Versuchen, welche ich angestellt habe, zu einem Verschwinden der sauren Reaction nicht bringen können.

5) In einer Auflösung von Weinsäure, zu welcher abgekochtes, an der Luft abgekühltes Regenwasser genommen wurde, gaben Eichblätter, an einem nicht besonders hellen Tage, nach acht Stunden 8 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 17, und in kohlensaurem Brunnenwasser 22 Ccm. Kalkwasser verschluckte von der ersten Gasmenge 2, von der zweiten und dritten 3 Ccm.

6) Weinblätter gaben an demselben Tage nach acht Stunden in solcher Auflösung von Weinsäure 20 Ccm., in Brunnenwasser 28, und in kohlensaurem Brunnenwasser 39 Ccm. Gas. Kalkwasser absorbirte von der ersten Gasmenge 5, von der zweiten und dritten 3 Ccm.

7) In einer Auflösung von Citronensäure, zu welcher abgekochtes, in geschlossenen Gefäfsen abgekühltes Brunnenwasser gewählt wurde, gaben Blätter von *Acer dasycarpura* nach acht Stunden 4 Ccm. Gas, in gewöhnlichem Brunnenwasser hingegen 34, und in kohlensaurem Brunnenwasser 53 Ccm. Gas. Kalkwasser verschluckte von der ersten Gasmenge nichts, von der zweiten $1\frac{1}{2}$, und von der dritten 4 Ccm.

8) Weinblätter entwickelten in einer Auflösung von Citronensäure, zu welcher abgekochtes, an der Luft abgekühltes Brunnenwasser gewählt wurde, innerhalb acht Stunden 16 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 40, und in kohlensaurem Brunnenwasser 62 Ccm. Kalkwasser absorbirte von der ersten Gasmenge 2, von der zweiten 3, und von der dritten 5 Ccm.

Digitized by Google

9) In einer Auflösung von Rohrzucker, zu welcher abgekochtes und in verschlossenen Gefäfsen abgekühltes Brunnenwasser gewählt wurde, entwickelten Wallnufsblätter innerbalb acht Stunden 9 Ccm. Gas, in Brunnenwasser hingegen 37 Ccm., welche an Kalkwasser 2 Ccm. Kohlensäure abtraten, während letzteres von jenen 9 Ccm. 3 absorbirte.

10) Weinblätter gaben in einer solchen Zuckerlösung nach acht Stunden 9 Ccm. Gas, in gewöhnlichem Brunnenwasser hingegen 40 Ccm., von welchen Kalkwasser 3 Ccm. verschluckte.

11) Weinblätter, Apfelblätter und Wallnufsblätter gaben in sauren Molken nach acht Stunden nur 4 Ccm. Gas, welche Kohlensäure waren.

Aus den Resultaten obiger Versuche können wir schliefsen:

1) Dafs grüne Pflanzenblätter in kohlensäurehaltigem Brunnenwasser mehr Sauerstoff entwickeln, als in Auflösungen von sauren Salzen, Säuren etc.

2) Dafs die Sauerstoffmenge um so gröfser ist, je mehr Kohlensäure das Wasser enthält.

3) Dafs die grünen Pflanzenblätter mit Hülfe des Lichts fähig sind organische Säuren, Zucker etc. zu zersetzen, und dadurch Sauerstoff zu entwickeln.

Der zweiten Folgerung widerspricht jedoch die bekannte Beobachtung, dafs die Pflanzen in reinem kohlensauren Gase nicht fortvegetiren, sondern bald absterben, und wenn daher Hr. Prof. Schultz in §. 7 seiner Schrift sagt: der Holzsaft, als der rohe von aufsen eingesaugte Nahrungssaft der Pflanzen, wie ihn die Birken, Ahorn, die Pappeln im Frühling, in den wärmeren Ländern die Palmen bei Verwundungen ausfliefsen lassen, müfste hiernach nichts als Kohlensäure seyn, so müssen wir ihm nach obiger Erscheinung erwiedern, dafs gerade in einem solchen Falle keine Sauerstoffentwicklung stattfinden würde.

Unserer dritten Folgerung widerspricht die Beobachtung, dafs die grünen Blätter in einer Auflösung von Weinstein, Säuren etc., wenn solche in abgekochtem Regen- oder Brunnen-

Digitized by Google

nenwasser gemacht wurde, welches in verschlossenen Gefäfsen erkaltet war, weniger Sauerstoff entwickelten, als in einer solchen Auflösung, deren Wasser an freier Luft abgekühlt war. Hieraus und aus dem Nichtverschwinden der sauren Reaction müssen wir annehmen, dafs das abgekochte Wasser während des Erkaltens und während des Versuchs selbst atmosphärische Kohlensäure absorbirte, aus welcher der Sauerstoff entwickelt wurde.

XX. *Ueber Peziza inquinans Pers.;* von Dr. J. Goldmann.

Wenn auch die äufsere Gestaltung von *Peziza inquinans* in den mykologischen Werken hinreichend beschrieben und die Abbildungen vollständig genug sind, um diesen Pilz leicht erkennen und von ähnlichen Formen unterscheiden zu können, so ist doch auch seine innere Structur, der Inhalt und die Beschaffenheit der Sporenschläuche und der Sporen, so wie auch des Keimens derselben von Interesse, und es dürften diese Zeilen wohl geeignet seyn, zur Kenntnifs von der Natur der Pezizeen Einiges beizutragen.

Bekanntlich hat *P. inquinans*, von Oken sehr bezeichnend »beschmuzender Leimpilz« genannt, in seinem ausgebildeten Zustande eine Kreiselform, in welche er, durch andere Gestalten hindurchgehend, allmälig gelangt. Er entsteht unter der Rinde von Buchen und Eichen [1]), durchbricht dieselbe und erscheint dem freien Auge als eine 1 bis 3 Linien lange, schwarze oder schwarzbraune Spalte, oder als eine kleine Halbkugel, die von den durch Zer-

1) Hr. Nees v. Esenbeck sagt über sein Vorkommen: „er wohnt gesellig im Herbste auf stark modernden Eichstämmen". Nicht allein auf geschlagenem Eichenholze, sondern auch auf Kloben von Buchenholze habe ich ihn im Herbste d. J. sehr reichlich gefunden; auf Eichenkloben gesellig, auf Buchenkloben hingegen meist vereinzelt.

Digitized by Google

reifsen der Rinde gebildeten Zähnen umschlossen ist. Nachdem er sich aber einige Linien über die Rinde emporgehoben hat, zeigt er die Form einer Erbse oder eines kleinen Cylinders, und indem der obere Theil sich mehr ausbreitet, als der untere, nimmt er die Gestalt eines umgekehrten Kegels oder eines Kreisels an, und erlangt eine Höhe von etwa $1\frac{1}{2}''$. Die somit scheibenförmige Endfläche (*Hymenium*) des Pilzes ist schwarz und abfärbend, die Seitenfläche gelblichbraun — besonders in der Nähe des *Hymeniums*, — ebenfalls abfärbend und mit Furchen versehen, die mit dem Rande der Scheibe parallel laufen und sich an der Basis verlieren. Der ganze Pilz ist weich, elastisch, und gekochtem, halb erstarrtem Leime oder Gummikügelchen vergleichbar, so dafs man die erbsgrofsen Kügelchen, isolirt von der Rinde, unter welcher sie entstanden, mehr für eine Kugel von Knallgummi, als für einen Pilz halten könnte. In trockner Luft erstarrt er zu einer harten, knorpeligen Masse, in feuchter hingegen wird er allmälig weicher und zerfliefst. Ein Schnitt durch eine oben genannte schwarze Spalte oder ein Kügelchen läfst unter dem Mikroskop, bei hinreichender Vergröfserung, sich nach allen Richtungen durchkreuzende Fäden erkennen, die an verschiedenen Stellen von Querlinien durchzogen sind. Zwischen jenen Fäden liegen kleine Körperchen, welche als schwarze Punkte erscheinen, bisweilen auch einzelne Sporen. Sie bilden die Grundsubstanz des Pilzes, welche am oberen Ende von dem schwarzen *Hymenium* begränzt und seitlich mit einem bräunlichen Staube bedeckt ist. Dieser Staub besteht aus kugel- oder eiförmigen, einzelnen oder verbundenen Sporen, und aus verbundenen Gliedern, wie sie eine keimende Spore hervorbringt, zwischen welchen oft — besonders wenn der Pilz einige Zeit im Trocknen gelegen hat — viele Octaëderkrystalle zu erkennen sind. Das *Hymenium* oder die Schlauchschicht besteht aus einzelligen, keulenförmigen Schläuchen (Sporangien), die eigentlichen Behälter der Sporen, welche meist gerade, seltener gekrümmt sind, und in lange Fäden auslaufen. Zwischen

Digitized by Google

ihnen liegen Paraphysen, welche in Form und Stärke den Fäden der Grundsubstanz gleichen. Die geringere Zahl der Schläuche ist ohne Sporen, die meisten sind mit Sporen und Sporenringen — helle, von einem dunkeln Ringe umschlossene Stellen, die sich in den Sporen, wie in den Schläuchen befinden —, oder mit einer krümligen Masse und Sporenringen an ihrem keulenförmigen Ende angefüllt, während an dem verschmälerten Ende eine gelbliche bis gelblichbraune Substanz mit vielen schwarzen Punkten zu erkennen ist. Ein senkrechter Schnitt durch das *Hymenium* zeigt, dafs die kolbenförmigen Enden der Sporenschläuche nach aufsen, in der Peripherie eines Kreises liegen, und dafs die verschmälerten Enden gleichsam die Fortsetzung der Grundsubstanz bilden. Die Länge der Sporenschläuche beträgt 0‴,075 Par. p.p.

Tritt der Inhalt der Schläuche heraus, so bemerkt man an genannten schwarzen Punkten eine drehende Bewegung, wie sie die *Fovilla* der Pollenkörner, z. B. von *Oxalis tetraphylla*, zeigt, oder, um noch passender zu vergleichen, wie wir sie wahrnehmen, wenn wir Gummigutt mit Wasser anrühren und unter dem Mikroskope betrachten, und wie diese Bewegung überhaupt stattfindet, wenn sich ein fester Körper im fein zertheilten Zustande aus einer Flüssigkeit ausscheidet.

Die Sporen liegen in den Sporenschläuchen von einander getrennt, oder zu zwei und mehreren verbunden. Ihre Form ist ellipsoïdisch, eiförmig und an einer Seite in der Nähe der Spitze eingedrückt, oder an zwei entgegengesetzten Punkten verschmälert. Auch ihre Richtung in dem Schlauche ist verschieden: ihre Längenaxen laufen theils parallel, theils fallen sie in eine gerade Linie, theils durchschneiden sie sich in den Verlängerungen. Der Inhalt der Sporen ist hellgelb, bräunlich bis schwarz, so dafs die darin liegenden Sporenringe mehr oder weniger deutlich zu sehen sind. Wenn die Sporen ihre Ausbildung erreicht haben, so sprengen sie den Schlauch der Länge nach in zwei Theile, welche sich wie eine Uhrfeder spiralförmig zusammenrollen

Digitized by Google

und allmälig in kleinere Theile zerfallen. Bisweilen jedoch erzeugen die Sporen am kolbenförmigen Ende des Schlauches durch ihren Druck nur eine Spalte, durch welche sie hinaus treten, so dafs der Schlauch an den übrigen Theilen unversehrt bleibt. Wird eine Spore auf einer Glasplatte einige Tage einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, so nimmt sie an Volumen zu; die äufsere Sporenhaut platzt entweder an einer oder an mehreren Stellen auf, und die innere tritt als ein sich nach oben erweiternder Schlauch hervor. In dem jungen Schlauche gewahrt man zunächst einen krümligen Inhalt von einer mehr oder weniger gelben Farbe, etwas später scheiden sich kleine schwarze Molecüle aus, welche, wenn sie durch Zerstörung des Sporenschlauchs aus demselben heraustreten, oben genannte Bewegung zeigen. Diese Molecüle sah ich oft sehr deutlich sich aus dem übrigen Inhalte ausscheiden, und sich zu schwarzen Ringen (Sporenringen) zusammengruppiren. Wiederum etwas später sieht man den übrigen Inhalt des Schlauches zwischen je zwei Sporenringen sich von der Schlauchwand trennen und Ellipsengestalt annehmen. Er bildet dann den Inhalt der Spore, welche somit kurz nach ihrem Entstehen mit einer hellgelben Substanz mit schwarzen Molecülen und deutlich zu erkennenden Sporenringen angefüllt sind. Nicht selten sah ich eine Spore an der Stelle aufgeplatzt, wo der Sporenring lag, und bemerkte, dafs solcher in mehrere kleine schwarze Pünktchen zerfiel, welche deutlich kreisende Bewegung zeigten. Die schwarze Molecüle des Sporenschlauches bilden jedoch nicht immer geschlossene Ringe; in vielen Sporen sah ich durchbrochene Sporenringe, und wiederum in anderen, statt eines Ringes, einen schwarzen Streifen oder ein schwarzes Körperchen. Vergleichen wir die genannten Molecüle nach ihrer Gröfse und Bewegung mit denen, welche sich erzeugen, wenn man Gummigutt mit Wasser anrührt, so möchte sich kaum ein Unterschied herausstellen, und diese Eigenthümlichkeit in Verbindung mit ihrem unten bezeichneten chemischen Verhalten läfst auf eine harzartige Natur schliefsen.

Digitized by Google

Nicht jede Spore bildet beim Keimen einen Sporenschlauch; an der gröfseren Zahl derjenigen, welche ich auf Glasplatten keimen liefs, sah ich Fäden hervorbrechen, welche denen der Grundsubstanz völlig glichen. Die Spore treibt dann in der Regel entweder an zwei Enden 2 bis 3 kurze Glieder, von welchen das letztere in einer langen und schmalen Röhre, die mit Querlinien durchschitten ist, ausläuft, oder es tritt unmittelbar aus der Spore selbst eine solche Röhre hervor.

Nach Hrn. Ehrenberg (Treviranus, Physiologie der Gew., Bd. 2, S. 620) wird die äufsere Sporenhaut beim Keimen von der inneren nicht durchbohrt, sondern das Ganze dehnt sich aus und die Keime nehmen die verschiedensten Richtungen. Es läfst sich leicht beobachten, dafs eine Erweiterung der Spore nach allen Dimensionen stattfindet, und in Folge dieser platzt die äufsere Sporenhaut auf, so dafs die innere in Form eines kleinen Schlauches heraustreten kann, und nachdem sich in diesem hervorgetretenen Schlauche eine zweite Haut erzeugt hat, findet abermals eine Erweiterung statt, die äufsere Haut jenes Schlauches platzt auf und die innere tritt wieder hervor, und bildet ein zweites Glied u. s. w., so dafs eine Reihe von Gliedern entsteht, welche in ihrem Zusammenhange eine mehr oder weniger weite, von Querwänden durchzogene Röhre darstellen.

Um die Natur des Inhalts der Sporenschläuche etc. zu ermitteln, behandelte ich die verschiedenen Theile des Pilzes mit destillirtem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eine Abkochung des Pilzes mit destillirtem Wasser zeigte eine gelbe Farbe und reagirte schwach sauer. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wurde aus der Wasserlösung ein flockiger Niederschlag erzeugt. Wurde das Innere des Pilzes allein mit destillirtem Wasser gekocht, so war das Wasser schwach gelb gefärbt, röthete ebenfalls das Lackmuspapier und hatte viel Schleim aufgelöst; wurden hingegen die Sporenschläuche und der gelbe, an der Seite des

Digitized by Google

Pilzes befindliche Staub gekocht, so war das Wasser stark gelb gefärbt, und reagirte, wie in den beiden ersten Fällen, sauer. Unter dem Mikroskope zeigten sich dann die gekochten Theile zwar heller, hatten aber noch keineswegs ihren gelben und bräunlichen Inhalt ganz verloren. Die oben erwähnten Octaëderkrystalle hatten sich aufgelöst; die schwarzen Molecüle in den Schläuchen, so wie die Sporenringe, waren deutlicher hervorgetreten, im Uebrigen aber unverändert geblieben. Wurde nach der Wasserlösung der Rückstand mit Alkohol oder Schwefeläther behandelt und die Auflösung abgedampft, so stellte der Rückstand eine gelbbraune bis dunkelbraune Masse dar. Wenn aber ein Pilz, ohne die Behandlung mit Wasser vorangehen zu lassen, einige Zeit mit Alkohol von 90 Proc. digerirt wurde, so erschien die Lösung stark rothbraun gefärbt, und röthete schwach das Lackmuspapier, Schläuche und Sporen waren fast ganz durchsichtig geworden, und die schwarzen Molecüle in den Schläuchen, so wie die Sporenringe, waren gänzlich verschwunden. Die filtrirte und abgedampfte Alkohollösung liefs unter dem Mikroskope deutlich zwei verschiedene Substanzen erkennen: eine hellgelbe und eine dunkelbraune, von welchen die erstere sich in Wasser auflöste. Aus einer Wasserlösung, wenn sie durch die Wärme der Atmosphäre abgedampft war, schieden sich säulenförmige Krystalle aus, welche, stark erhitzt, eine schwarze Masse bildeten.

Concentrirte Schwefelsäure löste den Rückstand einer abgedampften Alkohol- oder Aetherlösung mit rother Farbe auf; auch der Sporeninhalt wurde von dieser Säure geröthet. Die Sporenhäute widerstanden längere Zeit der Einwirkung der Schwefelsäure, während die Schläuche augenblicklich aufgelöst wurden. Eben so wurden die Schläuche von Salpetersäure sogleich zerstört, und der Sporeninhalt wurde, mit Anwendung von Wärme, gleichmäfsig gelbbraun gefärbt, und die Sporenringe traten sehr deutlich hervor.

Terpentinöl löste, nachdem es einige Zeit mit den Spo-

Digitized by Google

renschläuchen digerirt worden, den Inhalt derselben, so wie auch den der Sporen auf.

Hiernach glauben wir in *P. inquinans* qualitativ nachgewiesen zu haben: einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Farbstoff, ein in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösliches Harz, welches die schwarzen Molecüle der Schläuche und die Sporenringe bildet, vegetabilischen Schleim und Gallussäure. Es ist anzunehmen, dafs sich die Gallussäure aus der in die Pilzsubstanz eingegangenen Gerbsäure der Eichen- und Buchenrinde während der Vegetation des Pilzes erzeugte. Die künstlich dargestellte Gallussäure krystallisirt in quadratischen Säulen, und die oben erwähnten Octaëderkrystalle sind hiernach, mit Rücksicht auf ihr chemisches Verhalten, als in ihrer Grundform auskrystallisirte Gallussäure zu betrachten.

XXI. *Elektrolytische Bilder; von P. Riefs.*

Im Verfolge einer, jetzt abgeschlossenen, längeren Untersuchung über die elektrischen Figuren und Bilder habe ich Abbildungen von Stempeln durch Elektricität auf Papier erhalten, die, aufserdem dafs sie theoretisch von Interesse sind, sich durch Sauberkeit und leichte Darstellbarkeit empfehlen. Ich will daher ihre Darstellung als ein artiges Experiment hier vorweg mittheilen. Ein wenig geleimtes Kartenpapier wird auf einer Seite mit Jodkaliumlösung befeuchtet, sorgsam auf Fliefspapier getrocknet und auf eine ebene zur Erde abgeleitete Metallplatte gelegt. Das Papier mufs noch so feucht seyn, dafs es die Elektricität gut leitet; man bedeckt es daher (wie Karsten zur Darstellung der Hauchbilder auf Metall thut) mit einem dünnen Glimmerblatte (von 0,02 bis 0,05 Linie Dicke) und stellt auf dieses den abzubildenden Stempel. Dafs die Oberfläche des Glimmers gleichförmig sey und die Elektricität nicht leite, ist Hauptbedingung zur Gewinnung eines Bildes. Zwei

Digitized by Google

kleine Metallkugeln werden ¼ Linie von einander entfern aufgestellt, von welchen die eine zur Erde abgeleitet, di andere isolirt und mit dem Conductor einer Elektrisirma schine verbunden ist. Von der isolirten Kugel geht ei feiner Silberfaden aus, an dem ein Gewicht (2 Unzen) be festigt ist, das auf den abzubildenden Stempel gestellt wird Ich bediente mich einer zweifüfsigen Elektrisirscheibe mit Einem Reibzeuge, und fand 40 bis 80 Umdrehungen, je nach der Gröfse des Stempels und der Dicke des Glim merblatts genügend, ein vollständiges scharfes Bild herzu stellen. Die erhabenen Theile des Stempels stellen sich durch die Jodfärbung auf dem Papiere dar, aber die Schärfe der Umrisse verliert sich nach einigen Minuten, indem sich das Jod weiter verbreitet. Um diefs zu verhüten, überzieht man die Bilder mit einer dickflüssigen Lösung von Gummi arabicum, und conservirt sie so eine lange Zeit obgleich nie in der Schärfe, die sie gleich nach dem Versuche hatten. Ich habe nur Flächen des Modells scharf abgebildet gesehen, welche unmittelbar an dem Glimmer anlagen; von einer Münze wurde daher die Schriftseite vollständig, die Kopfseite nur unvollständig wiedergegeben.

Wünscht man das Bild einer Schrift umzudrucken, so stellt man es auf stark geleimtem Papiere dar und preſst es sogleich gegen ein schwach geleimtes Papier, das mit Gummilösung befeuchtet und mäfsig getrocknet worden ist. Die Bilder kommen zwar wesentlich auf dieselbe Weise zum Vorschein, welche Elektricitätsart auch man anwenden mag, sie gelingen aber mit negativer Elektricität schwerer und unvollkommener als mit positiver, und sind dann häufig durch Jodflecke entstellt. Den Grund hiervon, wie überhaupt die Beziehung dieser Art von Bildern zu den übrigen elektrischen Bildern habe ich in der angedeuteten Abhandlung näher angegeben.

Digitized by Google

XXII. *Ueber die Dichtigkeit des Phosphorchloriddampfs.*

(*Compt. rend., V. XXI, p.* 625.)

Nach Mitscherlich ist die Dichte des Phosphorchloriddampfs, bei 185° C. bestimmt, gleich 4,85, was darauf hinauskommt, dafs 1 Vol. Phosphordampf und 10 Vol. Chlor zu 6 Vol. verdichtet sind, oder 6 Vol. der Verbindung einem Atome entsprechen [1]). Diefs ungewöhnliche Verhältnifs und die bereits an mehren Dämpfen beobachtete Thatsache, dafs die Dichtigkeit derselben (in Bezug auf Luft von gleicher Temperatur) verschieden ist nach der bei der Bestimmung stattgefundenen Temperatur [2]), haben Hrn. Cahours veranlafst den Dampf des Phosphorchlorids in dieser Beziehung einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, und dabei hat sich denn auch in dessen Dichte eine ganz ähnliche Verschiedenheit herausgestellt.

Zehn Versuche, nach der Dumas'schen Methode bei verschiedenen Temperaturen angestellt, ergaben folgende Resultate:

Temperatur.	Dichte.	Temperatur.	Dichte.
190° C.	4,99	274° C.	3,84
200	4,85	288	3,67 } Mittel
208	4,73	289	3,69 } 3,68
230	4,30	300	3,654
250	3,99	327	3,656

Nur von sechs dieser Versuche (vom 1^t, 2^t, 5^t, 7^t, 9^t und 10^t) hat Hr. Cahours die Details mitgetheilt, die, wenn t die Temperatur der Luft, T die Temperatur des Dampfs, P den Gewichtsüberschufs des Ballons, C die Capacität des Ballons, B den Barometerstand und L den Luftrückstand bezeichnen, folgende sind:

1) Annalen, Bd. 29, S. 221.

2) Annalen, Bd. 63, S. 593; und Bd. 65, S. 420 und 424.

Digitized by Google

	I.	II.	V.	VII.	IX.	X.
t	22°	21°	21°	18°	22°	18°
T	190°	200°	250°	288°	300°	327°
P	0gr^{m},837	0gr^{m},827	0gr^{m},544	0gr^{m},439	0gr^{m},404	0gr^{m},234
C	316 C.C.	335 C.C.	358 C.C.	384 C.C.	364 C.C.	238 C.C.
B	0^{m},758	0^{m},762	0^{m},751	0^{m},763	0^{m},765	0^{m},764
L	0	1 C.C.	0	0	0	1,5 C.C.

Aus diesen Resultaten sieht man, sagt Hr. C., dafs das Phosphorchlorid, wie viele andere Verbindungen, hinsichtlich der Dichtigkeit seines Dampfes eine Curve liefert, deren Ordinaten (Dichtigkeiten) mit Zunahme der Abscissen (Temperaturen) abnehmen, bis zu einer gewissen Gränze, von welcher ab sie constant werden. Diese Gränze giebt:

1 Vol. Phosphordampf 4,420
10 Vol. Chlor 24,420
28,840 = 28×3,61.

Darnach hält Hr. C. es für wahrscheinlich, dafs das Phosphorchlorid die Zusammensetzung habe:

1 Vol. Phosphorchlorürdampf 4,80
1 Vol. Chlor 2,44
7,24 = 2×3,62.

Zusatz des Herausgebers. So interessant diese und die ähnlichen früher gefundenen Resultate im Allgemeinen sind, so verdient doch nicht übersehen zu werden, dafs sie, ihren numerischen Werthen nach, nicht ganz richtig seyn können, da die Berechnung der Versuche sich nicht anders bewerkstelligen läfst, als in der hier gewifs unrichtigen Voraussetzung, dafs die Dämpfe eine gleichförmige und gleiche Ausdehnbarkeit wie die Luft besitzen. Es wäre daher sehr zu wünschen, dafs die Dämpfe, welche die in Rede stehende Anomalie zeigen, auf die Quelle derselben, ihre Ausdehnbarkeit, direct untersucht würden.

Digitized by Google

XXIII. *Ueber die Bestimmung der Dispersion in durchsichtigen Substanzen, die man nur in sehr kleinen Stücken als Prismen haben kann; von Hrn. Babinet.*

(*Compt. rend., T. XXI, p.* 513.)

Bekanntlich kann man, wie es vorzüglich Wollaston mit seinem Goniometer gethan hat, mittelst der Reflexion des Lichts die Winkel an einem sehr kleinen Prisma messen. Eben so hat es keine Schwierigkeit die Refraction bei einem solchen mittelst der von ihm erzeugten Ablenkung zu messen, wenn man es, wie klein es auch sey, dicht vor das Auge bringt. Die gegenwärtige Notiz bezweckt ein Mittel kennen zu lehren, welches ich anwende, um an sehr kleinen Stücken von geschnittenen Steinen, Mineralien oder chemischen Producten, die man sich selbst unter irgend einem Winkel schleift oder sich eigends schleifen läfst, die Dispersion zu ermitteln.

In einer dunklen Kammer erzeugt man mittelst eines gewöhnlichen Prismas ein Sonnenspectrum von beliebigen Dimensionen, und fängt es mit einem Schirme auf. Dann hält man das kleine Prisma, dessen Dispersion man ermitteln will, dicht vor das Auge und betrachtet das Spectrum, wobei man es so stellt, dafs seine Dispersion der des ersten Prismas entgegenwirkt, und das auf den Schirm geworfene Spectrum zu achromatisiren trachtet. Durch Nähern und Entfernen des kleinen Prismas, bei der Lage des Minimums der von ihm erzeugten Ablenkung, gelangt man dahin, das gröfsere Spectrum für das Auge farblos zu machen. Wenn der Winkel dieser Prismen hinreichend klein ist, so hat man das Maafs der Dispersion des kleinen Prismas, verglichen mit der Dispersion des ersteren Prismas, in dem umgekehrten Verhältnifs ihrer Abstände vom Schirm; sonst mufs man die Rechnung anwenden.

Digitized by Google

Dieſs Verfahren ist übrigens einer sehr groſsen Genauigkeit fähig, und zeigt bis zu welchem Punkt der Achromatismus zwischen zwei Substanzen von verschiedener Dispersion möglich ist. Will man mit sehr kleinen Winkeln operiren, so kann man die Dispersion vergröſsern, durch das Mittel, welches Hr. Arago bei der Dispersion der Atmosphäre angewandt hat. Dasselbe besteht darin, daſs man die Dispersion mittelst eines achromatischen Fernrohrs vergröſsert, und sie darauf auf Seite des Oculars compensirt, mit einem Prisma von bedeutendem Winkel und einer Substanz, die, wie das Wasser bekannt, oder wie das gewöhnliche Kron- oder Flintglas, speciell studirt worden ist.

Operirt man in einem Hörsaal und will das Resultat der Wirkung zweier Prismen auf einen Schirm werfen, so fängt man das vom ersten Prisma gebildete Spectrum mit dem umgekehrt gehaltenen zweiten Prisma auf (was dazu hinlängliche Dimensionen haben muſs), und bringt das letztere, in Bezug sowohl auf den Schirm als auf das erste Prisma, näher oder ferner, bis das auf den Schirm durchgelassene Bild möglichst farblos ist. Bei gleichem Winkel und bei kleinen Winkeln der Prismen verhalten sich die Dispersionen umgekehrt wie der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Prisma zu dem zwischen dem letzteren und dem Schirm. Fängt man alle Streifen auf bis auf zwei, und wählt die Lage des zweiten Prisma, wo diese Streifen einander decken, so sieht man, daſs diese Lage nicht für jegliche zwei Streifen gleich ist, wenigstens wenn die beiden Prismen nicht von gleicher Substanz sind.

Versuche derselben Art erlauben die Farben mit einer Feinheit im Auge zu vermengen, wie es kein anderer Proceſs thut. Gerade beim Studium dieser Gemenge wurde ich auf die vorliegende Beobachtungsweise der Dispersion geführt. Ich will nur an das längst von mir veröffentlichte Resultat erinnern, daſs das Licht des gesalzenen Alkohols, welches, zufolge seiner Brechung, gelb seyn würde, bei Mengung mit dem Blau eines gewöhnlichen Kerzenlichts oder dem des Tageslichts, ***nicht Grün bildet;*** denn

Digitized by Google

die Farbe eines Strahls ist unabhängig von seiner Brechung, wie überdiefs aus den Erscheinungen der Absorption, welche verschiedene Theile des Prismas erleiden, zur Genüge hervorgeht.

XXIV. *Erdbeben in Salzburg; von W. Haidinger.*

Nach einer von dem k. k. Hofrathe, Hrn. M. Layer, gütigst mitgetheilten Nachricht, die ihm von dem k. k. Bergamte zu Böckstein im Gasteiner Thale zugekommen war, wurden daselbst am 10. Junius d. J. (1845) mehrere Erdstöfse verspürt.

Ein sehr rasch eintretendes regnerisches Frühlingswetter hatte die Höhen in auffallend kurzer Zeit von Schnee frei gemacht, doch waren keine besonderen Vorzeichen eines Erdbebens wahrgenommen worden, als an jenem Tage, 2 bis 3 Minuten nach $11\frac{1}{4}$ Uhr Vormittags, in Böckstein ein rüttelnder sehr heftiger Erdstofs erfolgte, welcher etwa zwei Secunden lang dauerte, und unmittelbar von einem ungleich schwächeren und kürzeren Stofse begleitet war. Die Richtung des Stofses war von NW. nach SO. Barometer 25″ 1‴,5 Wiener Maafs. Thermometer im Schatten +16° R.

Der Berichterstatter, k. k. Bergverwalter Sigmund Werkstatter, beschreibt die Wirkung des Stofses, als ob er, von unten nach oben wirkend, das Amtshaus, in dem er, sich eben befand, bersten machen sollte. Im Freien erfolgte scheinbar ein heftiges Schwanken des Bodens.

Während der Zeit war der Bergwesens-Candidat, K. Reifsacher, am Rathhausberge gerade mit der Begehung des Horizontes am Hieronymus-Erbstolln, auf dem widersinnigen tauben Gange, der sogenannten *Fäule*, beschäftigt. Hier konnte keine Bewegung wahrgenommen werden.

Auf dem Hauptgang, und zwar in einem höheren Horizonte, am Ort des Elisabeth-Stollns (Mappe 108) erfolgte

Digitized by Google

der Stofs, ähnlich wie in einem gemauerten Hause. Er war von einem Gekrache begleitet, als wäre in einer alten Zeche ein Kasten eingegangen.

Auf einem noch höher gelegenen Erzbaue (Mappe No. 66¼) war die Erschütterung so heftig, dafs die Häuer von ihren vor der Brust der Firstenstrafsen zwischen Hangend und Liegend eingetriebenen Spitzpfählen geworfen zu werden fürchteten, wobei sie ein heftiges Gepolter, wie von dem Einsturze naher Verhaukasten, wahrnahmen.

Am Rathhausberge wiederholten sich die Stöfse drei Mal; die Taggebäude wurden heftig gerüttelt, an mehreren gemauerten fiel der Mörtelanwurf ab.

In Siglitz waren die Erdstöfse noch heftiger fühlbar, und von einem plötzlichen Knalle, wie von einem Sprengschusse, begleitet.

Die Grubenwasser flossen nach dem ersten heftigen Stofse 2½ Stunden lang roth, trübe und dick zu Tage, auch wiederholten sich die Stöfse dort fünf Mal, und zwar der erste den 10. Junius nach 11¼ Uhr Vormittags, der zweite um 12 Uhr, der dritte um 2 Uhr Nachmittags (diefs der letzte am Rathhausberg) noch bedeutend stark; schwächer der vierte um 3 Uhr; der fünfte wurde in Siglitz am 11. Junius um 7¼ Uhr früh wahrgenommen.

Zu Hofgastein, bereits im Gebiete der Formation des kalkhaltigen Glimmerschiefers, bemerkte man nur den ersten Stofs, und selbst diesen fühlten nur wenige Personen. Beide Stöfse zugleich waren in Wildbad Gastein beobachtet worden, aber ohne alle Einwirkung auf die Therme. Hr. Werkstatter macht darauf aufmerksam, dafs die warmen Quellen auf widersinnigen Gangklüften zu entspringen scheinen, analog der Lage der Fäule, auf der ebenfalls keine Bewegung stattfand.

Der Mittelpunkt der Bewegung ist daher im Nordwesten zu suchen. Die Richtung derselben von NW. gegen SO. stimmt ziemlich mit dem Streichen der rechtsinnigen Gänge überein, und vorzüglich war es die Gneifsformation der Centralkette der Alpen, welche die Vibration fortpflanzte.

Digitized by Google

Vielleicht liegen mehr locale Verhältnisse der Erscheinung zum Grunde, doch verdient sie aufgezeichnet zu werden, als eine jener mehr oder weniger heftigen Ausgleichungen von Spannung in den Gebirgsschichten, deren Endresultat die jedesmalige Form unseres Erdkörpers ist, und von welchen diese schon nach der schnellen Abnahme in der Intensität zu urtheilen, eine der in einem geringeren Umfang eingeschlossenen zu seyn scheint.

XXV. *Ueber das Ozon.*

(Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Marchand.)

Halle, d. 5. Oct. 1845.

— Einer der merkwürdigsten Versuche über die Natur des sogenannten Ozons ist ohne Zweifel der von De la Rive in den *Comptes rendus* beschriebene, in welchem ein *reiner*, durch Reibungselektricität elektrisirter Sauerstoffstrom sofort die Eigenschaften des Ozons im höchsten Maafse erlangt. Der Versuch, den ich mit Hrn. Dr. Hankel und später im Leipziger Laboratorium in Gegenwart des Hrn. v. Berzelius und Erdmann wiederholt habe, ist ganz einfach der, dafs durch ein Glasrohr, in welches zwei Platindrähte einander gegenüber eingeschmolzen sind, ein reiner Sauerstoffstrom geleitet wird, während zwischen den Platindrähten elektrische Funken überspringen. Der Sauerstoff wurde aus reinem chlorsauren Kali bereitet, aus der Retorte durch ein langes Rohr mit Kalistücken gefüllt geleitet, und sogleich in das Glasrohr geführt. Er konnte weder Chlor noch Wasser enthalten, der Stickstoff mufste durch den lange währenden Sauerstoffstrom verdrängt seyn, ehe der erste Funken übersprang. So wie diefs geschah, war der Sauerstoff mit den Eigenschaften des Ozons beladen. Der intensive Geruch, die Zerlegung des Jodkaliums, die Absorption durch feines Silber, welches dadurch dun-

Digitized by Google

kel gefärbt wurde, trat sogleich ein. Aller Sauerstoff wurde nicht vom Silber absorbirt, weil die Stärke der Funken nicht hinreichte, allen Sauerstoff zu ozonisiren, jedoch ging der Ueberschufs geruchlos durch das Silber hindurch [1]).

XXVI. *Notizen.*

1) *Nachträgliches über den Ausbruch des Hekla.* — Das Schiff, auf welches die Asche fiel (vergl. Ann., Bd. 66, S. 458), war die Schaluppe *Helena*. Am 21. Sept. Abends sah man eine dicke Nebelwolke sich dem Schiffe nähern, und Schiff und Segel bedeckten sich mit Asche. Das Schiff befand sich zu der Zeit unter 61° N. Br. und 7° 58′ W. Länge von Greenwich. Diefs giebt eine Entfernung von etwa 115 Meilen (Seemeilen? *P.*) vom Hekla, so dafs die Aschenwolke gegen 10 Meilen in einer Stunde zurückgelegt hat. Das Schiffsjournal giebt starken Wind aus NW. zu W. an (also keinen Sturm). Im Anfang October dauerte der Aschenausbruch noch immer fort. (Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Forchhammer vom 16. Nov. 1845.)

2) *Artesischer Brunnen zu Mondorf.* — Dieser unter Leitung des Hrn. Kind erbohrte Brunnen hatte am 11. Sept. 1845 eine Tiefe von 671,2 Meter (2066,2 Par. Fufs). Zwei hinabgelassene Ausflufsthermometer ergaben die Temperatur am Boden desselben zu 34° C., während ein 5 Met. tiefer Brunnen in der Nähe 11°,5 C, zeigte. (*Compt. rend. T. XXI, p.* 887.)

1) Vergl. S. 78 dieses Hefts. *P.*

Digitized by Google

1846. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXVII.

I. *Bemerkungen zu N. Savart's Aufsatz über stehende Wellen; von A. Seebeck.*

Als N. Savart seine schönen Beobachtungen über die Knoten und Bäuche, welche bei der Zurückwerfung eines Tones wahrgenommen werden können, in den *Annal. de chim. et phys., T. LXXI, p.* 20, mittheilte, konnte es wohl keinem Leser seiner Abhandlung zweifelhaft seyn, dafs diese Erscheinungen durch eine Interferenz der zurückgeworfenen Wellen mit den directen entstehen, und Savart selbst sprach sich am Schlusse seines Aufsatzes in diesem Sinne aus, ohne sich übrigens auf eine nähere Vergleichung der Thatsachen mit den aus dieser Ansicht fliefsenden Folgerungen einzulassen. Da eine solche Vergleichung auf anscheinende Widersprüche zwischen den empirischen und theoretischen Resultaten führte, so habe ich einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt, und gezeigt, dafs jene Widersprüche sich heben, wenn man den Einfluss in Rechnung bringt, welcher durch das Umbeugen der Wellen um den Kopf des Beobachters bedingt wird. (Diese Annal., Bd. 59, S. 177.) Dagegen hat Savart in einer unlängst erschienenen Fortsetzung seiner Untersuchungen (*Ann. de chim. et phys.*, 3me *S., T. XIV, p.* 385) [1]) jene Ansicht, dafs hier eine Interferenz der directen und zurückgeworfenen Wellen wirksam sey, gänzlich aufgegeben, und stellt die Hypothese auf, »dafs die stehenden Wellen ihren unmittelbaren Grund in den Schwingungen der Wand haben, und dafs die aus der ursprünglichen Tonquelle kommenden Wellen nur in sofern einen Antheil an der Erscheinung haben, als sie der Wand eine schwingende Bewegung mittheilen«.

1) Es ist der im 11. Heft des letzten Jahrgangs dieser Annalen. *P.*

Digitized by Google

Ich will nicht auf die Schwierigkeiten eingehen, welche dieser Ansicht entgegenstehen, wenn eine Mauer oder der Erdboden den Ton zurückwirft, sondern zeigen, dafs die Erfahrungen, auf welche dieselbe sich stützt, ganz in Uebereinstimmung mit der Interferenztheorie stehe. Savart folgert nämlich seine neue Erklärung aus der Verbindung folgender drei von ihm beobachteten Thatsachen: 1) dafs die Entfernung des tönenden Körpers von der Wand keinen Einfluſs auf die Lage der Knoten hat; 2) dafs die Knotenflächen eben und der Wand parallel sind; 3) dafs der zurückgeworfene Ton eine Verschiedenheit des Klanges je nach der Natur der zurückwerfenden Fläche zeigt.

In Betreff der ersten dieser drei Erfahrungen bedarf es keiner Erläuterung, dafs dieselbe ganz der Interferenztheorie gemäfs ist, da es ja nur auf den Gangunterschied der directen und zurückgeworfenen Wellen ankommt, und dieser, bei senkrechter Zurückwerfung, gleich dem doppelten Abstande des Ohres von der Wand, also unabhängig ist von der Entfernung des tönenden Körpers. Was die zweite Erfahrung betrifft, so ergiebt sich leicht, dafs die Knotenflächen zwar nicht eben, sondern hyperbolisch gekrümmt seyn müssen, sich aber in der Nähe der Wand so wenig von Ebenen unterscheiden, dafs die Verschiedenheit für die Beobachtung nicht merklich wird. Ein Blick auf Fig. 1 Taf. I wird hinreichen, dieſs zu erläutern. Die ausgezogenen Kreisbogen stellen die directen und zurückgeworfenen Wellen, und die punktirten Linien die daraus entstehenden Knoten dar; die letzteren sind Hyperbeln, welche in *A* (im tönenden Körper) ihren Brennpunkt, und in *B* (auf der Wand) ihren Mittelpunkt haben, wie sich sogleich aus der Constanz des Gangunterschiedes ergiebt. — Was endlich die dritte Thatsache anlangt, so ist auch diese ganz der Theorie gemäfs. Ich habe in einer Theorie des Mittönens gezeigt (diese Annal., Bd. 62, S. 302), dafs eine Platte, welche auf einer Seite von einem Wellenzuge getroffen wird, auf der anderen Seite Wellen fortpflanzt, welche zwar dieselbe Länge, aber nicht dieselbe Form beibe-

Digitized by Google

halten, und man sieht sogleich aus jener Darstellung, dafs dasselbe auch von den zurückgeworfenen Wellen gilt; daraus aber folgt, dafs das Mitschwingen der zurückwerfenden Fläche keinen Einfluſs auf die *Lage* der durch Interferenz entstehenden Knoten und Bäuche, wohl aber auf den *Klang* des wahrgenommenen Tones auszuüben vermag, ganz wie Savart's Beobachtungen dieſs ergeben haben. Es liegt also in jenen Erfahrungen kein Grund, die Interferenztheorie zu verlassen, vielmehr dienen sie derselben nur zur Bestätigung.

Schwieriger scheint allerdings die Erklärung jener Knoten und Bäuche zu seyn, welche, nach Savart, auch *hinter* der zurückwerfenden Wand, und zwar in ganz symmetrischer Lage, sich finden sollen, und wenn sich auch vermuthen läfst, dafs hier der um die Wand gebeugte Schall in Betracht zu ziehen ist, so verbietet doch einerseits unsere unvollkommene Kenntnifs von den akustischen Beugungsgesetzen und andererseits der Mangel aller näheren Angaben über die Bedingungen, unter denen dieser Versuch angestellt worden ist, ein genaueres Eingehen in diesen Gegenstand. Einstweilen scheint mir daher in dieser Beobachtung kein hinreichender Beweis gegen die Interferenztheorie zu liegen, da diese sich im Uebrigen in so vollständiger Uebereinstimmung mit den Thatsachen zeigt. In der That ist auch nicht abzusehen, wie Savart seine früheren Versuchsresultate über die Zu- und Abnahme des Tones, wenn der tönende Körper sich zwischen Ohr und Wand befindet, so wie seine schönen Beobachtungen über die Ausscheidung von Tönen aus einem Geräusch mit seiner jetzigen Hypothese in Einklang bringen kann, während diese Thatsachen sich durch die Interferenz vollständig erklären.

In den Knoten und Bäuchen erkennt Savart nicht sowohl eine Abwechslung schwächerer und stärkerer Schwingung, als vielmehr einen Uebergang von transversaler zu longitudinaler Schwingung, ohne übrigens eine Erklärung zu geben, wie dieser Wechsel entstehen könne. Ich stelle

Digitized by Google

die Möglichkeit desselben nicht in Abrede; allein ich bin der Ansicht, 1) dafs ein solcher Zustand nur eben der Interferenz seinen Ursprung verdanken kann; 2) dafs die Erfahrungen, welche Savart anführt, nicht hinreichen, auf jene Transversalbewegung zu schliefsen, und 3) dafs man einfachere, der theoretischen Betrachtung zugänglichere Resultate erhalten wird, wenn man die Mitwirkung dieser transversalen Schwingungen ausschliefst. Nämlich:

1) Denkt man sich Schwingungen, welche in eine longitudinale und eine transversale Componente zerlegt werden können, so wird die longitudinale Bewegung bei der Zurückwerfung das Zeichen wechseln, nicht aber, wahrscheinlich, die transversale, woraus dann hervorgeht, dafs bei der Interferenz mit den directen Wellen die transversale Schwingung da ihr Maximum haben mufs, wo die longitudinale ihr Minimum hat, und umgekehrt. Diefs giebt eben jene Beschaffenheit der Schwingungen, welche Savart annimmt.

2) Wenn Savart fand, dafs das Ohr, in der Stellung, bei welcher die Medianebene des Kopfes rechtwinklig zur Wand ist, den Ton da am stärksten hört, wo meine Membran im Ringe, der Wand parallel stehend, einen Knoten gezeigt hätte, so folgt daraus nicht, dafs hier eine Transversalschwingung sey, vielmehr erklärt sich diefs auch bei ganz longitudinaler Schwingung dadurch, dafs die beiden Schallstrahlen, um in den Gehörgang einzudringen, um einen rechten Winkel umgebogen werden müssen; da nun meine Versuche gezeigt haben, dafs dabei auch die Schwingungsrichtung umgebogen wird, so werden die Bewegungen, welche an der Membran entgegengesetzt waren, im Gehörgange gleichgerichtet, und verstärken sich daher jetzt, da sie sich an der Membran aufhoben. Das Umgekehrte mufs da stattfinden, wo die Membran ein Maximum, und das Ohr, bei der vorigen Stellung, ein Minimum zeigt. Man kann sich dasselbe auch so denken: Wo die Membran in Ruhe bleibt, da ist in der Luft eine Knotenfläche, also Verdichtung und Verdünnung; stellt man nun das Ohr rechtwinklig zu die-

Digitized by Google

ser Knotenfläche, so dringt die Verdichtung und Verdünnung in den Gehörgang ein, und mufs, da sie auf das Trommelfell einseitig wirkt, dieses in Schwingung versetzen. Wo hingegen die Membran die stärkste Schwingung zeigt, da ist die Dichtigkeit der Luft keiner, oder doch der geringsten Aenderung unterworfen, so dafs dem Trommelfell nur eine schwache Bewegung mitgetheilt werden kann.

3) Wenn die Schallstrahlen umgebogen werden müssen, z. B. wenn sie um den Kopf, dessen Medianebene der Wand parallel ist, herumgehen, so ist die Anwendung von rein longitudinalen Schwingungen vorzuziehen. Denkt man sich nämlich einen Schallstrahl zu einer Linie einfacher Krümmung umgebogen, und die transversalen Schwingungen senkrecht gegen die Ebene dieser Linie, so wird gewifs bei dieser Beugung die Richtung der Schwingungen ungeändert bleiben. Diefs wird aber nicht mehr der Fall seyn, wenn die Schwingungen zwar auch transversal sind, aber *in* der Ebene jener Linie liegen. Daher müssen die Interferenzen in diesen beiden Fällen verschieden werden. Beträgt z. B. die Biegung zwei rechte Winkel, so müssen im ersten Falle die Knoten und Bäuche eben so liegen, wie bei longitudinaler Schwingung, weil bei dieser zwei Zeichenwechsel (bei Zurückwerfung und Biegung) stattfinden, welche bei der Transversalschwingung beide wegfallen. Bei der zweiten Art der Biegung findet diefs nicht statt. Nun müssen bei dem Herumgehen der Schallstrahlen um den Kopf, sobald Transversalschwingungen da sind, nothwendig beide Arten der Biegung vorkommen, bald mehr die eine, bald mehr die andere, wodurch dann die Erscheinungen verwickelter werden und sich einer Vergleichung mit der Theorie weit mehr entziehen.

Aus diesem Grunde scheinen mir unter den Versuchen Savart's mit Glocken jene mehr Gewicht zu haben, wo der Glockenrand horizontal stand und der Ton durch ein dahinter gestelltes Gefäfs verstärkt wurde, als wo der Rand vertical stand. Denn im ersteren Falle sind die horizontal fortgepflanzten Schwingungen überwiegend longitudinal, im

Digitized by Google

letzteren sind sie an ihrem Ursprunge transversal, und können auf ihrem Fortgange diese transversale Richtung zu einem gewissen Maafse beibehalten. Auch ist im letzteren Falle die Gefahr einer störenden Interferenz der von den vier Abtheilungen der Glocke ausgehenden Wellenzüge gröfser als im ersteren. Es erklärt sich wohl hieraus, warum Savart bei diesen beiden Stellungen einige Verschiedenheiten in der Lage der Knoten und Bäuche fand. Wenn derselbe aus den auf die letztere Art angestellten Versuchen den Schlufs zieht, es müsse die Medianebene, wenn sie der Wand parallel ist, für die Knoten genau 1, 2, 3 etc. Halbwellen (*ondes*) von der Wand stehen, so wird ein Zweifel gegen die Allgemeingültigkeit dieser Behauptung durch die vorhergehenden Bemerkungen wohl gerechtfertigt erscheinen, und diefs um so mehr, je mehr die bei der ersten Stellung der Glocke erhaltenen Resultate mit meiner Rechnung übereinstimmen. Savart führt nämlich die Beobachtungen an, die er an fünf Glocken mit horizontalstehendem Rande gemacht hat, in der Absicht zu zeigen, dafs der Unterschied der ersten und zweiten Halbwelle desto kleiner ausfalle, je kleiner der Durchmesser der Glocke ist. Diefs ist ganz in der Ordnung, nur rührt es daher, dafs die kleineren Glocken höhere Töne geben. Ich habe aus den von Savart angegebenen Zahlenwerthen — den einzigen, leider, welche in dieser seiner letzten Abhandlung vorkommen, die Gangunterschiede berechnet, welche meine Correctionsformel (diese Ann., Bd. 59, S. 198) giebt; sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo:

No.	Durchmesser der Glocke.	Halber Gangunterschied für den ersten Knoten.	zweiten Knoten.
1	0m,40	0m,309	0m,931 = 3×0,310
2	0 ,19	0 ,306	0 ,802 = 3×0,267
3	0 ,18	0 ,198	0 ,585 = 3×0,195
4	0 ,14	0 ,190	0 ,562 = 3×0,187
5	0 ,13	0 ,190	0 ,552 = 3×0,184

Die Uebereinstimmung ist bei No. 1, 3, 4 und 5 vollständig, und auch bei No. 2 geht der Unterschied wohl kaum über die Gränzen der Beobachtungsfehler.

Digitized by Google

Anders mag das Verhalten seyn, wenn mit beiden Ohren zugleich beobachtet wird, das eine der Wand zugewendet, das andere abgewendet. Die nähere Erörterung dieses Falles macht die Prüfung einer physiologischen Vorfrage nothwendig, auf welche ich künftig zurückzukommen gedenke. Jedoch kann ich vorläufig die Vermuthung aussprechen, dafs diese Art der Beobachtung nicht für alle Töne gleich günstig, und das von Savart ausgesprochene Gesetz für den Abstand der Medianebene von der Wand nicht bei allen Höhen, sondern nur zwischen gewissen Gränzen gültig seyn werde.

Dafs dieser Beobachter keinen Unterschied bemerkte, als er das Kopfprofil durch Wülste vergröfserte, entscheidet nichts gegen die Zulässigkeit meiner Berechnung des Gangunterschiedes, indem die Wülste schon einige Zolle hoch seyn konnten, ohne eine Verschiedenheit herbeizuführen, welche die Gränzen der Beobachtungsfehler überstiege. Um aber einen Umstand nicht mit Stillschweigen zu übergehen, welcher meiner Erklärung der Savart'schen Versuche, und namentlich jener Correctionsformel zu widersprechen scheint, so will ich nicht läugnen, dafs die Beobachtung, es zeige sich ein Knoten bei derselben Stellung des Kopfes, man mag das der Wand zugewendete, oder das abgewendete Ohr verstopfen, mit meiner Berechnung des Gangunterschiedes nicht in hinreichender Uebereinstimmung steht. Sollte diese Erfahrung allgemein für alle Wellenlängen gültig seyn, so würde sie eine Modification meiner Erklärung von der Verschiedenheit der ersten Halb- oder Viertelwelle nothwendig machen. Doch würde sich diese Modification nur auf den physiologischen Theil der Erscheinung, keineswegs auf die objective Natur dieser stehenden Schwingungen erstrecken, da meine Versuche — welche ich eben deshalb von physiologischen Einflüssen ganz befreit habe — mir keinen Zweifel über das Wesen jener stehenden Schwingungen lassen. Uebrigens kann ich für jetzt die Nothwendigkeit jener Modification noch keineswegs zugeben, da die betreffenden Ver-

Digitized by Google

suchsresultate nicht specieller vorliegen, hingegen alle wirklichen Zahlenangaben Savart's so vollständig mit meiner Berechnung übereinstimmen.

In dieser Beziehung verdient aufser den vorhin berührten Fällen noch folgende Vergleichung angeführt zu werden. Savart hörte, bei seinen früheren Versuchen, aus einem Geräusche den Ton $\bar{c}$, wenn der Abstand des Labyrinths von der Wand 55 Zoll war. Diefs giebt nach meiner Rechnung die halbe Wellenlänge $=52'',3$, dagegen nach Savart's Annahme, dafs die Medianebene sich im zweiten Bauche, $1\frac{1}{2}$ Halbwellen von der Wand, befinden müfste, nur $37'',9$. Man kann die Halbwelle von $\bar{c}$ bei mittlerer Temperatur zu ungefähr $49''$ annehmen, was von meiner Berechnung nur etwa um einen halben Ton, dagegen von dem nach Savart's Annahme berechneten Werthe um fast eine Quarte differirt.

Da ich übrigens selbst nur das Verlangen hegen kann, zu prüfen, in wie weit meine Erklärung durch die Erfahrung bestätigt werde, und dieselbe in den Punkten, wo diefs nicht der Fall seyn sollte, zu berichtigen, so habe ich schliefslich den Wunsch auszusprechen, Savart möge eine vollständige Angabe seiner einzelnen Versuchsresultate und der Bedingungen, unter welchen sie erhalten worden sind, bekannt machen, ein Wunsch, welcher um so mehr gerechtfertigt erscheinen wird, je mehr Vertrauen in die Geschicklichkeit dieses Beobachters gesetzt werden darf.

II. *Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten;* von G. Hagen.

(Schlufs von Seite 31.)

Mit weit gröfserer Schärfe läfst sich die Erhebung der Oberfläche zwischen zwei senkrecht und parallel aufgestell-

Digitized by Google

ten Planscheiben beobachten, und es dürfte kaum eine andere Methode geben, welche so sicher, wie diese, zur Bestimmung der Constante führt. Die Rechnung ist für diesen Fall freilich bedeutend schwieriger, aber sie vereinfacht sich doch sehr wesentlich, wenn man die Form der Curve unbeachtet läfst, und sich allein auf die Höhe des Scheitelpunkts in der Mitte zwischen beiden Scheiben und auf die gröfste Erhebung der Oberfläche unmittelbar neben den Scheiben beschränkt.

Ich habe hierbei die folgende Methode gewählt:

$$y = \frac{m}{\varrho}$$
$$= \frac{m\,dx\,.\,d^2y}{(dx^2+dy^2)^{\frac{3}{2}}},$$

auf beiden Seiten mit dy multiplicirt und integrirt, giebt:

$$C - \tfrac{1}{2}y^2 = \frac{m\,dx}{\sqrt{(dx^2+dy^2)}}.$$

Nenne ich die Erhebung der Oberfläche im Scheitel h, so ist für $y=h$, der Werth von $\frac{dy}{dx}=0$, also:

$$C = \tfrac{1}{2}h^2 - m,$$

daher:

$$h^2 - y^2 = \frac{2m\,dx}{\sqrt{(dx^2+dy^2)}} - 2m.$$

Wenn ferner die Erhebung der Oberfläche neben der Wand mit h' bezeichnet wird, so folgt, da für $y=h'$ der Werth von $\frac{dy}{dx}=\infty$ ist:

$$h'^2 - h^2 = 2m.$$

Führe ich diesen Werth von m in die Differentialgleichung ein, so ist:

$$\frac{dy^2}{dx^2} = \frac{(h'^2-h^2)^2}{(h'^2-y^2)^2} - 1$$

oder:

$$dx = \frac{h'^2-y^2}{\sqrt{[(h'^2-h^2)^2-(h'^2-y^2)^2]}}\,dy.$$

Setze ich:

$$\frac{h'^2-y^2}{h'^2-h^2} = \sin\varphi$$

und:

Digitized by Google

$$1-\frac{h^2}{h'^2}=\mu,$$

so ist:

$$dx=tang\,\varphi\,.\,dy$$

aber:

$$dy=\tfrac{1}{2}h'.\frac{-\mu\cos\varphi\,d\varphi}{\sqrt{(1-\mu\sin\varphi)}},$$

folglich:

$$\frac{2dx}{h'}=-\frac{\mu\sin\varphi}{\sqrt{(1-\mu\sin\varphi)}}\,d\varphi,$$

oder:

$$\frac{dx}{h}=-\frac{1}{2\sqrt{(1-\mu)}}\cdot\frac{\mu\sin\varphi}{\sqrt{(1-\mu\sin\varphi)}}\,d\varphi.$$

Diesen Ausdruck löse ich in eine unendliche Reihe auf, welche nach den Potenzen von $\mu\sin\varphi$ ansteigt, und integrire die einzelnen Glieder zwischen den Gränzen $\varphi=0$ und $\varphi=\frac{1}{2}\pi$. Diese Gränzen ergeben sich dadurch, dafs in dem Ausdrucke:

$$\sin\varphi=\frac{h'^2-y^2}{h'^2-h^2},$$

y seinen Werth zwischen h und h' verändert. Auf diese Weise verschwindet φ in dem Resultate, und die Reihe enthält nur die Potenzen von μ.

Nennt man den Abstand der beiden Scheiben $2a$, so erhält man durch die Integration:

$$\frac{a}{h}=\frac{1}{2\sqrt{(1-\mu)}}[f.\mu+f'\mu^2+f''\mu^3+\ldots];$$

f, f', f'' u. s. w. sind die Zahlencoëfficienten, welche sich aus der angedeuteten Rechnung herleiten lassen. Ich theile ihre Werthe nachstehend bis zum zwanzigsten Gliede mit, und zwar, da die Berechnung doch jedesmal logarithmisch gemacht werden mufs, gebe ich nicht die Zahlen selbst, sondern deren Logarithmen:

für das	1ste	Glied	$(log\,f)$	0,00000
- -	2te	-	$(log\,f')$	9,59406
- -	3te	-	$(log\,f'')$	9,39794
- -	4te	-	. . .	9,26500
- -	5te	-	. . .	9,16385
- -	6te	-	. . .	9,08205

Digitized by Google

für das	7te	Glied . . .	9,01337
- -	8te	- . . .	8,95409
- -	9te	- . . .	8,90200
- -	10te	- . . .	8,85549
- -	11te	- . . .	8,81352
- -	12te	- . . .	8,77523
- -	13te	- . . .	8,74006
- -	14te	- . . .	8,70752
- -	15te	- . . .	8,67726
- -	16te	- . . .	8,64896
- -	17te	- . . .	8,62241
- -	18te	- . . .	8,59740
- -	19te	- . . .	8,57378
- -	20ste	- . . .	8,55133.

Mit Benutzung dieser Coëfficienten ist die Rechnung nicht besonders mühsam: sie wird aber noch viel leichter, wenn man für verschiedene Werthe von μ die zugehörigen $\frac{a}{h}$ berechnet und tabellarisch zusammenstellt. Ich theile eine solche Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung mit, und bemerke, dafs die Werthe von $\frac{a}{\sqrt{m}}$ in folgender Art gefunden sind. Aus den obigen Gleichungen:

$$h'^2 - h^2 = 2m$$

und:

$$1 - \frac{h'^2}{h^2} = \mu$$

ergiebt sich durch Elimination von h':

$$m = \frac{\mu}{2(1-\mu)} h^2,$$

oder:

$$\sqrt{m} = h \sqrt{\frac{\mu}{2(1-\mu)}},$$

folglich:

$$\frac{a}{\sqrt{m}} = \frac{a}{h} \sqrt{\frac{2(1-\mu)}{\mu}}.$$

Die Rechnung wird hiernach aufserordentlich leicht. Will man aus dem gemessenen Werthe von h die Constante m finden, so sucht man den bekannten Werth von

Digitized by Google

$\frac{a}{h}$ in der zweiten Columne auf, und geht aus dieser in die Columne der $\frac{a}{\sqrt{m}}$ über. Wenn man dagegen m kennt und h sucht, so geht man umgekehrt aus der vierten in die zweite Columne über. Da die Rechnung wohl gewöhnlich logarithmisch geführt werden dürfte, so habe ich in einer zweiten Tabelle noch die Logarithmen derselben Grösen zusammengestellt, und bei ihrer Benutzung hat man noch den Vortheil, dafs die Differenzen der $\frac{a}{\sqrt{m}}$ sehr nahe halb so grofs sind, als die der $\frac{a}{h}$.

Dieses Zusammentreffen der Differenzen erklärt sich dadurch, dafs man näherungsweise den Krümmungshalbmesser im Scheitel der Curve dem halben Abstande der Scheiben oder gleich a setzen kann, alsdann würde:

$$h = \frac{m}{a}$$

oder:

$$\frac{a}{h} = \frac{a^2}{m}$$

seyn, folglich sind die Zahlen der zweiten Spalte näherungsweise die Quadrate von denen der vierten.

Eine zweite Näherung läfst sich noch dadurch darstellen, dafs man annimmt, die erzeugende Curve sey eine halbe Ellipse, deren gröfster und kleinster Durchmesser gleich $2a$ und $2(h'-h)$ sind. Der Krümmungshalbmesser am Ende der verticalen Axe oder in der Mitte zwischen beiden Scheiben ist alsdann gleich $\frac{a^2}{h'-h}$ und der Krümmungshalbmesser am Ende der horizontalen Axe oder im Endpunkte der Curve neben der Wand gleich $\frac{(h'-h)^2}{a}$. Die Gleichung:

$$y = \frac{m}{\varrho},$$

giebt hiernach:

Digitized by Google

$$h = \frac{m(h'-h)}{a^2}$$

und:

$$h' = \frac{ma}{(h'-h)^2}.$$

Verbindet man beide Ausdrücke, indem man m eliminirt, und setzt man, der einfachen Bezeichnung wegen:

$$\frac{h'-h}{h} = n,$$

so folgt:

$$\frac{a}{h} = n\sqrt[3]{(1+n)}$$

und:

$$n = \frac{a^3}{m}.$$

Diese Rechnungsart führt zu Resultaten, welche, so lange $\frac{a}{h}$ nicht gröfser als $\frac{1}{2}$ ist, bis auf 1 oder 2 Hundertheile mit denen der scharfen Rechnung übereinstimmen. Man wird indessen der letzten um so mehr den Vorzug geben, als sie bei Benutzung der erwähnten Tabelle sogar noch leichter ist, als diese annähernde Rechnung.

Bei Anstellung der Messungen kam es vorzugsweise darauf an, die beiden Scheiben möglichst parallel zu einander aufzustellen, und ihren Abstand genau zu ermitteln. Sie wurden an der oben beschriebenen beweglichen Wand befestigt, und zwar durch zwei Schrauben, die etwa einen halben Zoll tief unter der Oberfläche des Wassers blieben. Ich liefs diese Schrauben noch durch eine dritte Messingscheibe greifen, welche die gegenseitige Stellung der beiden ersten reguliren sollte, und zwar war diese so niedrig, dafs sie ganz unter Wasser blieb. Sie war auf beiden Seiten mit möglichster Vorsicht auf der Planscheibe abgedreht und schwach geschliffen. Ihre Dicke bestimmte ich durch denselben Apparat, der die Stahlspitze trug; ich schob sie nämlich zwischen den Cylinder und die Schraube, auf welcher derselbe steht. Dabei veränderte ich wiederholentlich die Lage der Scheibe, um mich zu überzeugen, ob sie überall gleich stark sey, und liefs abwechselnd auch den Cylinder un-

Digitized by Google

mittelbar auf der Schraube aufstehen. Fünf Messungen, unter denen das Maximum nur um 0,01 Linie vom Minimum abwich, ergaben die Dicke der Scheibe gleich 1,245 Par. Lin.; der Werth von a ist sonach 0,6225. Hierauf beziehen sich die folgenden Beobachtungen. Die beiden anderen Scheiben, zwischen welchen die Erhebung der Oberfläche eintrat, waren gleichfalls vorsichtig abgedreht und schwach geschliffen. Dieses gilt eben sowohl von der Messing- als von den Schieferscheiben.

Die Bestimmung der Höhe, in welcher die Nadelspitze die Oberfläche in der Mitte zwischen den Scheiben berührt, konnte sehr sicher geschehen, da in dem glänzenden gekrümmten Spiegel bei Annäherung der Nadel das Bild derselben von unten, und zwar verkehrt, heraufstieg. Dieses Bild diente zugleich zur Beurtheilung des Standes der Scheiben; wenn die Nadel sich nämlich nicht in der Mitte befand, so trat ihr Bild von der Seite hervor, und war gekrümmt. Vor und nach jeder solchen Beobachtung wurde die Wand abgeschoben und die Nadel mit der horizontalen Oberfläche des Wassers in Berührung gebracht. Aufserdem habe ich mehrfach bei dieser Gelegenheit auch noch die gröfste Erhebung der Oberfläche an der inneren Seite der Scheiben, so wie auch an deren äufserer Seite gemessen, und sonach nicht nur den Werth von h, sondern auch von h' und H bestimmt. Endlich bemerke ich noch, dafs die Scheiben vorher im Wasser gelegen hatten, und sie vor jeder Beobachtung mit einem Pinsel benetzt wurden. Es liefs sich aber bei dieser Aufstellung des Apparats immer sehr deutlich erkennen, wenn an irgend einer Stelle die Benetzung nicht vollständig war, und das Wasser nicht zur vollen Höhe heraufstieg, indem die Regelmäfsigkeit der spiegelnden Fläche dadurch sehr auffallend gestört wurde.

Die grofse Anzahl von Messungen, die ich mit diesem Apparate angestellt habe, sollten die auffallenden Unterschiede erklären, welche sich in der Erhebung der Oberfläche des Wassers zeigen, während alle äufseren Umstände genau dieselben zu seyn scheinen. Es ist meine Absicht,

Digitized by Google

die Untersuchung hierüber später fortzusetzen, hier bemerke ich nur, um die Unterschiede in den Resultaten zu erklären, dafs die Erhebung um so gröfser ist, je frischer die Oberfläche ist. Bringt man Theilchen aus dem Inneren an die Oberfläche, so zeigt sich die Capillarerscheinung am auffallendsten, aber in der Zwischenzeit von einer halben Minute ist sie schon sehr merklich geringer geworden. Diese Verminderung dauert nicht nur mehrere Stunden, sondern in geringem Maafse sogar Tage lang fort, und am tiefsten sank die Oberfläche, wenn das Wasser kochte. Beim späteren Erkalten blieb die Erhebung der Oberfläche fast eben so geringe, wie sie beim Kochen gewesen war. Es giebt noch eine andere Erscheinung, welche gleichfalls die Veränderung der Oberfläche des Wassers erkennen läfst: ein Oeltropfen verbreitet sich nämlich mit grofser Schnelligkeit über die frische Oberfläche, und in einem Momente erscheint der irisirende Farbenschein auf dem ganzen Wasserspiegel, hat das Wasser dagegen schon einige Stunden oder Tage gestanden, wenn es auch durch eine Glasglocke oder eine andere Abschliefsung gegen den Staub geschützt war, so bleibt der Oeltropfen ruhig liegen, und seine Verbreitung, verbunden mit dem Irisiren, stellt sich entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam ein.

Ich will einige Beobachtungen, die mit dem beschriebenen Apparate gemacht wurden, hier anführen, um einerseits die Uebereinstimmung mit der vorstehenden theoretischen Herleitung, andererseits aber auch die erwähnte Veränderung der Spannung der Oberfläche oder der Constante m zu zeigen. Ich fand bei destillirtem Wasser und mit Benutzung der Messingscheiben:

I: $h = 1{,}77$ $h' = 2{,}38$ $H = 1{,}49$

unmittelbar darauf:

II: $h = 1{,}77$ $h' = 2{,}35$ $H = 1{,}54$

und nach zwei Stunden:

III: $h = 1{,}71$ $h' = 2{,}29$ $H = 1{,}55$.

Legt man die beobachteten Werthe von h zum Grunde, so ergiebt die Rechnung:

Digitized by Google

I und II:	$m=1{,}179$	$h'=2{,}34$	$H=1{,}54$
III:	$m=1{,}174$	$h'=2{,}28$	$H=1{,}51.$

Für Brunnenwasser fand ich:

IV:	$h=1{,}58$	$h'=2{,}155$	$H=1{,}36$
V:	$h=1{,}575$	$h'=2{,}105$	$H=1{,}41$
VI:	$h=1{,}53$	$h'=2{,}085$	$H=1{,}39$
VII:	$h=1{,}52$	$h'=2{,}04$	$H=1{,}39.$

Die Beobachtungen IV und V, so wie auch VI und VII, wurden unmittelbar hinter einander angestellt, dagegen betrug die Zwischenzeit zwischen den beiden mittleren etwa eine Stunde. Aus den Werthen von h finde ich:

IV:	$m=1{,}06$	$h'=2{,}15$	$H=1{,}46$
V:	$m=1{,}06$	$h'=2{,}14$	$H=1{,}45$
VI:	$m=1{,}03$	$h'=2{,}10$	$H=1{,}43$
VII:	$m=1{,}02$	$h'=2{,}09$	$H=1{,}43.$

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe von h' ist der Sicherheit der Messung ganz entsprechend. Die Erhebung des Randes an der äufseren Seite der Scheibe oder H zeigt dagegen etwas regelmäfsigere Abweichungen, die indessen leicht von einer verschiedenartigen Veränderung der durch die Scheibe getrennten Oberfläche herrühren mögen.

Endlich erwähne ich noch, dafs ich mich bemühte, das Maximum der Erhebung der Oberfläche, oder das gröfste h oder m aufzufinden. Durch Hinzugiefsen von frischem Wasser läfst sich dieses nicht erreichen, weil vermuthlich dieselben Theilchen, welche bisher die Oberfläche bildeten, immer auf's Neue herauftreten, dagegen stellt sich die stärkere Spannung sehr bald ein, wenn man wiederholentlich die Oberfläche zwischen den beiden Scheiben mit reinem, dickem Löschpapier abhebt. Dieses ist in den nachstehenden Beobachtungen vor jeder einzelnen Messung geschehen, und ich bemerke noch, dafs ich dieselben möglichst schnell einander folgen liefs, weil nur dadurch die gröfsten Werthe von h und m zu erreichen waren.

Bei

Digitized by Google

Bei destillirtem Wasser:

$h = 1{,}61$	$m = 1{,}08$
$= 1{,}77$	$= 1{,}18$
$= 2{,}00$	$= 1{,}32$
$= 2{,}14$	$= 1{,}42$
$= 2{,}18$	$= 1{,}44$
$= 2{,}24$	$= 1{,}48$
$= 2{,}24$	$= 1{,}48$
$= 2{,}27$	$= 1{,}50.$

Bei Brunnenwasser:

$h = 1{,}69$	$m = 1{,}13$
$= 1{,}85$	$= 1{,}23$
$= 1{,}95$	$= 1{,}29$
$= 2{,}02$	$= 1{,}33$
$= 2{,}09$	$= 1{,}38$
$= 2{,}13$	$= 1{,}41$
$= 2{,}17$	$= 1{,}43$
$= 2{,}18$	$= 1{,}44$
$= 2{,}20$	$= 1{,}45$
$= 2{,}23$	$= 1{,}48.$

Zwischen destillirtem und Brunnenwasser findet sonach kein merklicher Unterschied statt.

Die Erhebung oder Senkung der Oberfläche in senkrecht aufgestellten cylindrischen Röhren ist durch die Gleichung:

$$y = m\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)$$

bedingt. Die Differentialgleichung für die Form der Oberfläche ist hieraus leicht zu finden, aber die Integration derselben bietet grofse Schwierigkeiten dar. Poisson giebt die drei ersten Glieder des Ausdrucks an. Wenn nämlich a den Halbmesser der Röhre und h die Erhebung der Oberfläche in deren Axe über den allgemeinen Horizont bedeutet, so ist:

$$h = \frac{2m}{a} - \frac{a}{3} + \frac{a^2}{6m}(log\,4 - 1),$$

Digitized by Google

oder:

$$h = \frac{2m}{a}\left(1 - \tfrac{1}{8}\cdot\frac{a^2}{m} + 0{,}0322\cdot\frac{a^4}{m^2}\right).$$

Wenn h bekannt ist, findet man hienach m aus der quadratischen Gleichung:

$$m^2 - \tfrac{1}{2}ma(h + \tfrac{1}{3}a) = -0{,}0322\cdot a^4.$$

Ein anderer Näherungswerth läfst sich leichter darstellen, wenn man annimmt, dafs die erzeugende Curve der Oberfläche der Quadrant einer Ellipse sey, deren kleine Axe in der Axe der Röhre liegt, und deren grofse Axe die Oberfläche neben der Röhrenwand trifft.

Für den tiefsten Punkt der Oberfläche, oder in der Axe der Röhre, ist:

$$\varrho = \varrho' = \frac{a^2}{h' - h},$$

wenn h' wieder die gröfste Erhebung der Oberfläche neben der Röhrenwand bezeichnet. Für einen Punkt der Oberfläche, der in dieser Höhe h' liegt, ist aber:

$$\varrho = \frac{(h' - h)^2}{a}$$

und:

$$\varrho' = a.$$

Man hat also:

$$h = \frac{2m(h' - h)}{a^2}$$

und:

$$h' = \frac{ma}{(h' - h)^2} + \frac{m}{a}.$$

Wenn man h' eliminirt und

$$\frac{2m}{ah} = c$$

setzt, so findet man:

$$c^4 + c^2 - 2c = \frac{2a}{h}.$$

Wäre die Oberfläche eine halbe Kugelfläche, oder $h' - h = a$, so würde man:

$$\frac{2m}{ah} = 1$$

finden. Man kann daher Eins als ersten Näherungswerth von c ansehen, und sonach

Digitized by Google

$$c = 1 + \Delta$$

setzen. Man findet alsdann, wenn die höheren Potenzen von Δ vernachlässigt werden:

$$\frac{2a}{h} = 4\Delta + 7\Delta^2,$$

folglich:

$$\Delta = \tfrac{2}{7}\left[\sqrt{\left(1 + \tfrac{7}{2}\cdot\frac{a}{h}\right)} - 1\right]$$

und hieraus:

$$m = \tfrac{1}{2}ah + \tfrac{1}{4}a^2 - \tfrac{7}{32}\cdot\frac{a^3}{h}.$$

Aus den im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen habe ich nach beiden Methoden den Werth der Constante m hergeleitet. Der Unterschied ist nicht bedeutend. Auch die Summen der Quadrate der übrig bleibenden Abweichungen fand ich für beide Rechnungsarten nahe gleich; nichts destoweniger verdient die erste Methode ohne Zweifel, als die richtigere, den Vorzug.

Die Beobachtung der Capillarerscheinung in engen cylindrischen Glasröhren ist zwar überaus bequem, auch stellt sich die Erhebung oder Senkung der Oberfläche darin sehr auffallend dar; die Messung ist aber, wie bereits erwähnt, weit weniger scharf auszuführen, als zwischen zwei Planscheiben. Wenn indessen eine genauere Messung dabei auch möglich wäre, so würden die Resultate doch immer nicht dieselbe Sicherheit haben, weil die Erscheinung selbst höchst unregelmäfsig eintritt, und sonach die Fehler der Ablesung kaum in Betracht kommen. Man versuche eine Glasröhre, deren lichte Weite etwa eine halbe Linie beträgt, abwechselnd zu verstellen und jedesmal die Erhebung zu messen, während man für die gehörige Benetzung der Wände sorgt, und alle äufsere Umstände ganz unverändert dieselben zu seyn scheinen, so wird man doch finden, dafs die Erhebung sehr verschieden ausfällt, und Differenzen von einer vollen Linie gar nicht selten sind. Der Grund hiervon mufs ohne Zweifel in dem Mangel an Beweglichkeit der Oberfläche gesucht werden (wie dieses sich auch im Barometer zeigt) aufserdem aber tritt auch hier

Digitized by Google

wieder die auffallende regelmäfsige Veränderung ein, in Folge deren das Wasser nach und nach in der Röhre einen immer tieferen Stand einnimmt. Die unregelmäfsigen oder zufälligen Abweichungen werden aber um so gröfser, je tiefer die Flüssigkeit herabsinkt. Die gröfste Uebereinstimmung findet man noch, wenn jedesmal eine frische Oberfläche gebildet wird, und dieses ist leicht zu erreichen, wenn man vor jeder Messung einige Tropfen aus der Röhre aussaugt. Man thut aber wohl, in das obere Ende der Röhre vorher einen Faden zu stecken, damit nicht etwa Schleim aus dem Munde hineintritt. Sobald die frische Oberfläche dargestellt und der Faden wieder herausgezogen ist, mufs man möglichst schnell die Ablesung machen, weil die Höhe sich nach einer halben Minute schon sehr merklich verändert.

Was die sonstige Anordnung dieser Beobachtungen betrifft, so maafs ich die Erhebung des Wassers an einem seitwärts senkrecht aufgestellten kleinen Maafsstabe, der zwar nur in ganze Linien getheilt, aber mit lang ausgezogenen Theilstrichen versehen war, um längs denselben beim Visiren von der Seite die Höhe etwa bis auf ein Zehntheil einer Linie sicher schätzen zu können. Der Maafsstab war mittelst einer Schraube sanft zu heben und zu senken, und trug am unteren Ende eine Stahlspitze, welche den Wasserspiegel in hinreichendem Abstande von der Röhre, also an einer Stelle berührte, wo derselbe bereits horizontal war. Es verdient kaum erwähnt zu werden, dafs man von dem dunkeln Streifen, der die Oberfläche des Wassers in der Röhre markirt, nicht etwa die Mitte, sondern die untere Gränze bei der Ablesung berücksichtigen mufs.

Ich stellte die Beobachtungen mit sieben verschiedenen Röhren an; dieselben wurden auf 40 bis 50 Linien mit Quecksilber angefüllt, und aus dem Gewichte desselben und der Länge des Quecksilberfadens bestimmte ich ihre Weite. Hierdurch ist der Werth von a oder der lichte Halbmesser der Röhren gefunden. Die mit h überschriebenen Spalten bezeichnen die gemessene Erhebung des Was-

Digitized by Google

sers in der Oberfläche, jedes einzelne h ist aber schon das Mittel aus drei Beobachtungen, die unmittelbar nach einander angestellt wurden. Die Reihe I bezieht sich auf Brunnenwasser, dagegen II und III auf destillirtes Wasser. In den letzten beiden Spalten sind die Werthe der Constante angegeben, wie sie nach den vorstehenden Formeln für jede einzelne Röhre aus dem Mittelwerthe der Messungen gefunden wurden, und zwar m nach Poisson's Formel und m' für die Annahme des elliptischen Bogens. Endlich mufs ich bemerken, dafs die Röhre A bei näherer Untersuchung ihrer Enden mit der Lupe nicht ganz cylindrisch zu seyn schien, woraus es sich erklären würde, dafs aus den damit angestellten Beobachtungen der Werth von m sich etwas gröfser, als bei den übrigen Röhren ergab.

	a.	h nach den Beobacht.			h	m.	m'.
		I.	II.	III.	im Mitt.		
Röhre A	0,295		10,13	10,04	10,08	1,501	1,508
- B	0,336	8,54	8,56	8,40	8,50	1,447	1,455
- C	0,413	7,02	6,96	6,64	6,87	1,445	1,458
- D	0,546	5,21	5,16	5,15	5,17	1,459	1,478
- E	0,617	4,28	4,32	4,24	4,28	1,450	1,473
- F	0,751	3,73	3,74	3,70	3,72	1,483	1,512
- G	0,765	3,69	3,56	3,52	3,59	1,462	1,494

Der mittlere Werth von m nach der Poisson'schen Formel ergiebt sich hiernach gleich 1,464, und wenn man die mit der Röhre A angestellten Beobachtungen ausschliefst, 1,458. Beide stimmen nahe mit denjenigen überein, welche aus der Erhebung der Oberfläche zwischen parallelen Scheiben hergeleitet waren, wenn für die möglichste Erneuerung der Oberfläche gesorgt wurde.

Die auf verschiedene Weise angestellten Messungen der Erhebung der Oberfläche des Wassers zeigen sonach eine Uebereinstimmung, wie man sie bei den regelmäfsig eintretenden und zufälligen Veränderungen nur erwarten kann. Gegen die Richtigkeit der Voraussetzungen, auf welche die Rechnung basirt ist, begründet sich sonach kein Zweifel.

Digitized by Google

Die Kraft, womit die Theilchen der Oberfläche sich gegenseitig anziehen, oder an einander haften, kann man nach dem Obigen durch die *Spannung* oder die *Festigkeit* messen, welche sie bedingt. Ihre Gröfse ergab sich für einen Streifen, dessen Breite gleich einer Pariser Linie ist.

$$T = \frac{m}{x},$$

wenn m die ermittelte Constante und x das Gewicht von einer Pariser Cubiklinie Wasser ist. Beim Wasser stellt sich m in der ganz frischen Oberfläche als Maximum dar, und sein Werth beträgt übereinstimmend für destillirtes und Brunnenwasser ungefähr 1,48. In sehr kurzer Zeit vermindert sich indessen diese Gröfse, und wenn vollends das Wasser gekocht hat, und wieder abgekühlt ist, so reducirt sie sich auf 0,9. Bei starker Erhitzung des Wassers ist sie sogar noch geringer, doch werden bei höheren Temperaturen die Beobachtungen ganz unsicher, weil die Scheiben sehr schnell trocknen, so dafs oft der umgebogene Rand wegen fehlender Benetzung verschwindet und die Capillarerscheinung periodisch ganz aufhört. Das Niederschlagen des Dampfes am oberen Theile der etwas kälteren Scheiben wirkt aber auch so störend, dafs jede Sicherheit der Messung verschwindet. Ich habe mich im Vorstehenden allein auf die Mittheilung derjenigen Beobachtungen beschränkt, die etwa bei 8° R. angestellt sind. Einige Temperaturveränderung, und selbst die Abkühlung bis zum Gefrierpunkte liefsen gar keinen Einfluſs auf die Capillarerscheinung bemerken.

Es ergiebt sich hiernach die Gröfse der Kraft, womit ein Streifen Wasseroberfläche von 1 Linie Breite dem Zerreifsen widersteht, oder seine Festigkeit gleich 0,27 bis 0,16 Gran.

Ein solches Zerreifsen der Oberfläche findet bei der *Tropfenbildung* wirklich statt, und wie sehr die Erscheinung auch durch Umstände bedingt wird, die bei näherer Untersuchung sich als sehr complicirt darstellen, so schien es

Digitized by Google

doch wichtig, zu prüfen, ob dabei wenigstens annähernd die Festigkeit der Oberfläche sich eben so grofs herausstelle, wie sie sich aus den Capillarerscheinungen ergeben hatte. Das Gewicht des Tropfens bezeichnet die Kraft, welche das Zerreifsen bewirkt und die Breite der abreifsenden Oberfläche ist in vielen Fällen leicht zu bestimmen.

Es war nöthig, bei diesen Versuchen dafür zu sorgen, dafs die äufsere Fläche der Röhre, an deren unterem Ende der Tropfen sich bildet, nicht benetzt ist, weil der Tropfen sonst, wie bereits erwähnt, sich daran heraufzieht, und einen merklich gröfseren Durchmesser, als den der Röhre annimmt. Bei Röhren von Messing läfst sich dieses viel leichter verhindern, als bei gläsernen. In den folgenden Beobachtungen, mit Ausnahme der ersten, wurden indessen kreisförmige Scheiben von Messing statt der Röhren angewendet, wobei jene Anschwellung nie eintrat. Unter diesen Scheiben, und so auch unter der sehr dünnen Messingröhre *A* bildete sich der Tropfen, der vor dem Abreifsen anscheinend aus einem Cylinder und einer Halbkugel bestand. Der Durchmesser des Cylinders stimmte, so weit man dieses beurtheilen konnte, mit dem der Scheibe und Röhre überein. Betrug der Durchmesser der Scheibe über 2 Linien, so wurde der Tropfen in seinem oberen oder cylindrischen Theile schon etwas dünner, wiewohl selbst bei gröfseren Scheiben die Gröfse des Tropfens noch zunahm. In solchem Falle liefs sich indessen der Durchmesser des Wassercylinders nicht so sicher ermitteln. Die Scheiben oder Röhren wurden in der Oeffnung eines Hahns befestigt, so dafs man willkührlich den Zufluss des Wassers verstärken oder schwächen, und sonach die Tropfenbildung in kurzen oder langen Intervallen eintreten lassen konnte. Ich liefs die Tropfen jedesmal zuerst im Zwischenraume von etwa $1\frac{1}{2}$ Secunden, alsdann in 1 und endlich in $\frac{2}{3}$ Secunden abfallen; hierauf beziehen sich die Angaben *a*, *b* und *c* für jede Scheibe. Die Tropfen wurden zu 50 bis 100 in einer kleinen und sehr dünnen gläsernen Schale aufgefangen und gewogen. Die Resultate sind folgende:

Digitized by Google

Ansatz *A*: eine Röhre 0,62 Linien stark:
der einzelne Tropfen wog *a*) 0,406 Gran
b) 0,413 -
c) 0,422 -

Ansatz *B*: eine Scheibe von 0,88 Linien Durchmesser:
der einzelne Tropfen wog *a*) 0,569 Gran
b) 0,577 -
c) 0,585 -

Ansatz *C*: eine Scheibe von 1,20 Linien Durchmesser:
der einzelne Tropfen wog *a*) 0,731 Gran
b) 0,745 -
c) 0,760 -

Ansatz *D*: eine Scheibe von 1,70 Linien Durchmesser:
der einzelne Tropfen wog *a*) 1,000 Gran
b) 1,018 -
c) 1,025 -

Ansatz *E*: eine Scheibe von 2,42 Linien Durchmesser:
der Durchmesser des Wassercylinders war merklich schwächer, und wurde 2,14 Linien geschätzt;
der einzelne Tropfen wog *a*) 1,227 Gran
b) 1,261 -
c) 1,333 -

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Tropfen um so gröfser werden, je schneller sie sich folgen, was vielleicht davon herrührt, dafs die Oberfläche um so frischer ist. Um gleichmäfsige Resultate zu erhalten, sind im Folgenden die Messungen *a*, *b* und *c* besonders berechnet. Bezeichnet man das Gewicht des Tropfens mit *G*, und den Radius der äufseren Röhrenfläche oder Scheibe mit *r*, so ergiebt sich die Festigkeit der Oberfläche:

$$T = \frac{G}{2r\pi}.$$

	a.	*b.*	*c.*
A	0,208	0,212	0,217
B	0,206	0,209	0,212
C	0,194	0,198	0,202
D	0,187	0,191	0,192
E	0,182	0,188	0,198

Digitized by Google

Diese sämmtlichen Werthe von T fallen zwar innerhalb der oben gefundenen Gränzen, sie widersprechen daher nicht gerade den früheren Resultaten, nichts destoweniger zeigen sie unter sich sehr regelmäfsige Abweichungen. Ueber die Ursache derselben läfst die Erscheinung keinen Zweifel. Wenn der Tropfen sich nämlich löst, so nimmt er nicht die ganze Wassermenge fort, sondern man bemerkt, dafs ein Theil derselben zurückbleibt, und dafs unmittelbar nach dem Abfallen des Tropfens wieder ein sphärisches Segment von bedeutender Pfeilhöhe unter der Scheibe hängt. Wenn der Tropfen bei möglichst geringem Zuflusse sich recht langsam ausbildet, so dafs nur etwa alle Minute ein Tropfen abfällt, so zeigt es sich sehr deutlich, in welcher Weise das Abreifsen geschieht. Die Oberfläche zieht sich nämlich in einigem Abstande von der Scheibe merklich zusammen, und wie sie an dieser Stelle eine geringere Ausdehnung erhält, so erfolgt das Ausziehen sehr schnell, so dafs die darüber befindliche Wassermenge, welche natürlich auch drückt, und daher auf das Abreifsen von Einflufs ist, zurückbleibt. Es folgt hieraus auch, dafs an der Bruchstelle keineswegs eine ganz frische Oberfläche stattfindet.

Man darf wohl annehmen, dafs die zurückbleibende Wassermenge der dritten Potenz des Durchmessers der Scheibe oder der Röhre proportional sey, alsdann hat man:

$$G + r^3 x = 2 r \pi T.$$

Lege ich die mit a bezeichneten Beobachtungen allein zu Grunde, die unter sich am besten übereinstimmen, und daher die genauesten zu seyn scheinen, so finde ich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$T = 0{,}20254$$

und:

$$x = 0{,}1162;$$

diese Werthe, in die obige Formel eingeführt, ergeben:

für	A	$G = 0{,}389$
	B	$= 0{,}550$
	C	$= 0{,}750$
	D	$= 1{,}010$
	E	$= 1{,}219$

Digitized by Google

die beobachtete Gröfse der Tropfen stellt sich sonach auf diese Weise ziemlich genau dar. Der Werth von T entspricht der Constante:

$$m = 1{,}095,$$

also gleichfalls übereinstimmend mit dem früher gefundenen, vorausgesetzt, dafs die Oberfläche nicht mehr ganz frisch sey.

Der Werth von x bezieht sich auf das Gewicht, und zwar in Granen ausgedrückt. Er wird 0,628, wenn man das Gewicht der Cubiklinie Wasser einführt. Dieses x entspricht einem Kugelsegmente, dessen Pfeilhöhe gleich 0,1907 oder nahe dem fünften Theile des Halbmessers der Röhre ist. In der Wirklichkeit zeigt sich die Pfeilhöhe des anhängenden Tropfens viel gröfser, diese Verschiedenheit kann aber nicht befremden, da man den Tropfen erst untersuchen kann, nachdem das Abreifsen erfolgt und Alles wieder in Ruhe gekommen ist, während in dieser Zwischenzeit der Zufluſs nicht unterbrochen wird.

Berlin, den 29. Mai 1845.

Tabelle I.

a . . . . halbe Entfernung der beiden Scheiben.
h . . . . Erhebung oder Senkung der Oberfläche in der Mitte zwischen beiden Scheiben.
m . . . die Constante.

μ.	$\frac{a}{h}$.	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.	μ.	$\frac{a}{h}$.	Diff	$\frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.
0,00	0,0000	51	00,000	714	0,12	0,0672	64	0,2575	117
0,01	0051	51	0714	294	0,13	0736	64	2692	114
0,02	0102	52	1008	231	0,14	0800	66	2806	111
0,03	0,0154	53	0,1239	198	0,15	0,0866	68	0,2917	110
0,04	0207	55	1437	176	0,16	0934	69	3027	107
0,05	0262	55	1613	162	0,17	1003	70	3134	106
0,06	0,0317	57	0,1775	150	0,18	0,1073	72	0,3240	105
0,07	0374	57	,1925	141	0,19	1145	74	3345	103
0,08	0431	58	2066	135	0,20	1219	75	3448	102
0,09	0,0489	60	0,2201	129	0,21	0,1294	77	0,3550	102
0,10	0549	61	2330	124	0,22	1371	79	3652	100
0,11	0610	62	2454	121	0,23	1450	80	3752	99
0,12	0,0672		0,2575		0,24	0,1530		0,3851	

Digitized by Google

μ.	$\frac{a}{h}$.	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.	μ.	$\frac{a}{h}$.	Diff.	$\frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.
0,24	0,1530	83	0,3851	99	0,51	0,4762	180	0,6601	114
0,25	1613	84	3950	99	0,52	4942	187	6715	115
0,26	1697	87	4049	99	0,53	5129	193	6830	117
0,27	0,1784	88	0,4148	98	0,54	0,5322	201	0,6947	118
0,28	1872	91	4246	98	0,55	5523	208	7065	119
0,29	1963	93	4344	98	0,56	5731	217	7184	122
0,30	0,2056	96	0,4442	98	0,57	0,5948	227	0,7306	125
0,31	2152	98	4540	98	0,58	6175	237	7431	128
0,32	2250	100	4638	98	0,59	6412	248	7559	131
0,33	0,2350	103	0,4736	98	0,60	0,6660	258	0,7690	132
0,34	2453	106	4834	99	0,61	6918	269	7822	135
0,35	2559	110	4933	99	0,62	7187	282	7957	138
0,36	0,2669	112	0,5032	99	0,63	0,7469	296	0,8095	141
0,37	2781	115	5131	100	0,64	7765	310	8236	144
0,38	2896	118	5231	100	0,65	8075	326	8380	147
0,39	0,3014	122	0,5331	100	0,66	0,8401	343	0,8527	151
0,40	3136	125	5431	102	0,67	8744	362	8678	156
0,41	3261	130	5533	102	0,68	9106	382	8834	160
0,42	0,3391	133	0,5635	103	0,69	0,9488	404	0,8994	164
0,43	3524	138	5738	104	0,70	9892	429	9158	170
0,44	3662	142	5842	105	0,71	1,0321	455	9328	176
0,45	0,3804	147	0,5947	107	0,72	1,0776	484	0,9504	180
0,46	3951	152	6054	107	0,73	1,1260	515	9684	186
0,47	4103	156	6161	108	0,74	1,1775	549	9870	193
0,48	0,4259	162	0,6269	109	0,75	1,2324	590	1,0063	201
0,49	4421	167	6378	110	0,76	1,2914	634	1,0264	208
0,50	4588	174	6488	113	0,77	1,3548	681	1,0472	216
0,51	0,4762		0,6601		0,78	1,4229		1,0688	

Tabelle II.

μ.	$log \frac{a}{h}$.	Diff.	$log \frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.	μ.	$log \frac{a}{h}$.	Diff	$log \frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.
0,00	$-\infty$	∞	$-\infty$	∞	0,09	8,6897	500	9,3427	246
0,01	7,7055	3023	8,8538	1496	0,10	8,7397	457	9,3673	226
0,02	8,0078	1801	9,0034	898	0,11	8,7854	422	9,3899	208
0,03	8,1879	1289	9,0932	642	0,12	8,8276	391	9,4107	193
0,04	8,3168	1010	9,1574	503	0,13	8,8667	366	9,4300	180
0,05	8,4178	834	9,2077	414	0,14	8,9033	345	9,4480	170
0,06	8,5012	711	9,2491	354	0,15	8,9378	326	9,4650	160
0,07	8,5723	621	9,2845	307	0,16	8,9704	309	9,4810	152
0,08	8,6344	553	9,3152	275	0,17	9,0013	295	9,4962	144
0,09	8,6897		9,3427		0,18	9,0308		9,5106	

Digitized by Google

μ.	$\log \frac{a}{h}$.	Diff.	$\log \frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.	μ.	$\log \frac{a}{h}$.	Diff	$\log \frac{a}{\sqrt{m}}$.	Diff.
0,18	9,0308	282	9,5106	138	0,48	9,6293	162	9,7972	75
0,19	9,0590	270	9,5244	131	0,49	9,6455	162	9,8047	75
0,20	9,0860	260	9,5375	127	0,50	9,6617	161	9,8122	74
0,21	9,1120	251	9,5502	123	0,51	9,6778	161	9,8196	75
0,22	9,1371	242	9,5625	117	0,52	9,6939	161	9,8271	74
0,23	9,1613	235	9,5742	114	0,53	9,7100	160	9,8345	73
0,24	9,1848	228	9,5856	110	0,54	9,7260	161	9,8418	73
0,25	9,2076	221	9,5966	108	0,55	9,7421	161	9,8491	73
0,26	9,2297	216	9,6074	104	0,56	9,7582	162	9,8564	73
0,27	9,2513	211	9,6178	102	0,57	9,7744	162	9,8637	74
0,28	9,2724	205	9,6280	99	0,58	9,7906	164	9,8711	74
0,29	9,2929	201	9,6379	96	0,59	9,8070	164	9,8758	74
0,30	9,3130	198	9,6475	95	0,60	9,8234	165	9,8859	74
0,31	9,3328	193	9,6570	93	0,61	9,8399	167	9,8933	75
0,32	9,3521	190	9,6663	91	0,62	9,8566	167	9,9008	74
0,33	9,3711	187	9,6754	89	0,63	9,8733	168	9,9082	75
0,34	9,3898	183	9,6843	88	0,64	9,8901	170	9,9157	75
0,35	9,4081	182	9,6931	86	0,65	9,9071	172	9,9232	76
0,36	9,4263	178	9,7017	85	0,66	9,9243	174	9,9308	76
0,37	9,4441	176	9,7102	84	0,67	9,9417	176	9,8384	77
0,38	9,4617	174	9,7186	82	0,68	9,9593	179	9,9461	78
0,39	9,4791	172	9,7268	81	0,69	9,9772	181	9,9539	79
0,40	9,4963	171	9,7349	81	0,70	9,9953	184	9,9618	80
0,41	9,5134	169	9,7430	79	0,71	0,0137	188	9,9698	81
0,42	9,5303	168	9,7509	79	0,72	0,0325	190	9,9779	82
0,43	9,5471	168	9,7588	78	0,73	0,0515	195	9,9861	82
0,44	9,5639	164	9,7666	77	0,74	0,0710	198	9,9943	84
0,45	9,5803	164	9,7743	77	0,75	0,0908	203	0,0027	86
0,46	9,5967	163	9,7820	76	0,76	0,1111	208	0,0113	87
0,47	9,6130	163	9,7896	76	0,77	0,1319	213	0,0200	89
0,48	9,6293		9,7972		0,78	0,1532		0,0289	

Digitized by Google

III. *Ueber die Prüfung und Vollkommenheit unserer jetzigen Mikroskope; von F. A. Nobert in Greifswalde.*

Die vielseitige Anwendung, welche man in unserer Zeit in fast allen Zweigen der Naturwissenschaft von dem zusammengesetzten Mikroskope macht, und die grofse Vervollkommnung, welche diefs Instrument in den letzten Jahrzehnten erhalten hat, hat gewifs bei manchem Beobachter den Wunsch erzeugt, über die Vollkommenheit desselben im Allgemeinen und über den gegenseitigen Werth dieser Instrumente näher unterrichtet zu seyn.

Für den Verfertiger des Instruments ist die Feststellung dieses Gegenstandes doppelt wichtig, da er erstens belehrt wird, welchen Standpunkt überhaupt die besten Mikroskope unserer Zeit, relativ zum Ideal des Instruments einnehmen, und dann auch befähigt wird, den Werth seiner eigenen Arbeit zu bestimmen. Dieser letztere Umstand ist, da ich mich in den letzten Jahren zu verschiedenen Malen mit der Ausführung grofser zusammengesetzter Mikroskope beschäftigt habe, zunächst die Veranlassung der Ermittlung und Ausführung der nachfolgenden Prüfungsmethode geworden.

Man hat, so viel ich weifs, bisher bei der Vergleichung der Mikroskope sich ausschliefslich der Erzeugnisse der Natur als Vergleichungsobjecte bedient, und Littrow führt in dem Artikel: »Mikroskop«, der neuen Ausgabe von Gehler's physik. Wörterbuch, Bd. 6, S. 2265, in dem Abschnitte über die Anwendung des Mikroskops, eine gröfsere Reihe solcher Objecte auf, unter denen man die Schuppen der Pelz- oder Kleidermotte, wegen der darauf befindlichen, zu trennenden Reifen, als besonders geeignet für die Prüfung des Mikroskops angesehen hat; indessen überzeugt man sich sehr bald, dafs nicht blofs an verschie-

Digitized by Google

denen, sondern eben so sehr an ein und demselben Individuum, Schuppen vorkommen, bei welchen der Abstand dieser Reifen oder Linien höchst ungleich ausfällt. Es ist also einleuchtend, dafs die Natur, bei den steten Veränderungen, die sie in diesen Bildungen zu verfolgen scheint, nicht geeignet ist, sichere Vergleichungsobjecte, die sich, wie die neuere Physik in allen ihren Theilen fordert, auf Zahl und Maafs zurückführen lassen, zu geben.

Nicht so steht es mit der Prüfung des Fernrohrs. Seit der Zeit, dafs W. Herschel die ununterbrochene Beobachtung der Doppelsterne begann, ist man nicht mehr zweifelhaft, dafs eben diese Doppelsterne, wie wir sie jetzt in den Sternverzeichnissen nach ihrer Lage am Himmel, und, was für die Prüfung des Fernrohrs gerade wichtig ist, nach ihrem gegenseitigen Abstande (der zum Theil sehr klein ist), verzeichnet finden, das geeignetste Mittel zur Prüfung des Fernrohrs sind. Von zwei Fernröhren derselben Dimension und Vergrößerung, von denen das eine einen Doppelstern, z. B. von 5″ Abstand, als solchen erkennen läfst, während das zweite eben diesen Stern nur einfach oder in die Länge gezogen zeigt, mufs das erstere als das bessere erkannt werden, eben weil sein Objectiv, in höherem Grade von der chromatischen und sphärischen Abweichung frei, die Strahlen, welche von zwei getrennten, einander sehr nahen Objecten ausgehen, wieder zu zwei getrennten Bildern vereinigt, während bei einer minder vollkommenen Vereinigung der Strahlen im Bilde des zweiten Fernrohrs, eben diese Bilder nicht allein nicht getrennt, sondern einander sogar theilweise deckend, sich darstellen. Sind also die Abmessungen des Fernrohrs und des Doppelsterns für eine bestimmte Zeit gegeben, so sind die Zahlenwerthe für die optische Wirkung des Fernrohrs bestimmt.

Um daher auf künstlichem Wege für das Mikroskop eine ähnliche Vergleichung zu erhalten, müfste man auf einer Glasplatte eine Reihe Punktepaare, mit progressiv abnehmendem Abstande, darstellen; allein die Anfertigung solcher Punkte, mit nicht allein abnehmendem Abstande, son-

Digitized by Google

dern auch abnehmender Gröfse, dürfte mit grofsen practischen Schwierigkeiten verbunden und auch ihre Auffindung im Mikroskop nicht immer leicht seyn. Dagegen ist die Anfertigung von, auf Glas radirten Parallellinien sehr wohl möglich, da schon Fraunhofer für seine Beugungsversuche, Gitter verfertigte, bei welchen der gegenseitige Abstand der Linien, 0‴,00012 oder nahe $\frac{1}{71}$ Pariser Linie betrug. Ich habe durch einen Apparat, dessen Einrichtung am Ende eines Aufsatzes über Kreistheilung (der in den *Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleifs in Preufsen* erscheinen wird) angedeutet ist, eine grofse Vollkommenheit dieser Theilungen erzielt, und sie in folgender Weise für die Prüfung des Mikroskops angeordnet. Die Glasplatte trägt auf ihrer Mitte, in der Breitenausdehnung von etwa einer Viertellinie, zehn verschiedene Gruppen solcher, unter sich durch kleine Zwischenräume getrennter Parallellinien, bei welchen der Abstand der einzelnen Linien (oder die Gröfse, welche Fraunhofer $= \varepsilon$ setzt), in der ersten Gruppe $\frac{1}{10}\frac{1}{000}'''$, in der zehnten aber $\frac{1}{40}\frac{1}{000}'''$ ist, während die acht Zwischengruppen, rücksichtlich der Entfernung ihrer Parallellinien (oder der Gröfse ε), Glieder einer geometrischen Reihe bilden, oder es ist die Entfernung dieser Linien, in den zehn Gruppen, der Reihe nach wie folgt:

0‴,001000
0 ,000857
0 ,000735
0 ,000630
0 ,000540
0 ,000463
0 ,000397
0 ,000340
0 ,000292
0 ,000225.

Richtet man auf diese Theilungen ein Mikroskop der neueren Bauart, mit übereinandergeschraubten Objectiven, so erkennt man bei einer etwa 70maligen Vergröfserung die erste Klasse der 1000stel Linien zerlegt, während alle

Digitized by Google

anderen Gruppen sich ungetrennt zeigen. Steigt man mit den Vergrößerungen, so werden mehr Gruppen in ihre einzelnen Linien zerlegt, je nachdem die optische Kraft des Instruments wächst, doch habe ich durch kein Mikroskop die letzte Klasse der 4000stel Linien getrennt sehen können, wovon der Grund vielleicht in der Natur des Lichts selbst liegt. Es sind hier an einer beträchtlichen Anzahl grofser Mikroskope, die von Plössl oder Schiek oder mir verfertigt sind, Vergleichungen mit diesen Theilungen in der Art angestellt, um die kleinste Gröfse, welche überhaupt noch mit ihnen als zerlegbar erkannt werden kann, zu ermitteln. Aus diesen Vergleichungen hat sich ergeben, dafs die vor 1840 verfertigten Mikroskope (wenigstens die, welche hier im Orte sind) sämmtlich nur die 7te Klasse in ihre einzelnen Elemente zerlegen, ja dafs einzelne vorkommen, welche diefs erst bei der 6ten vermögen. Bei diesen Instrumenten tritt das Maximum ihrer Wirkung für das gesunde normale Auge schon bei 200-, höchstens 300maliger Vergrößerung ein, indem die stärkeren Oculare keineswegs eine feinere Gattung jener Parallellinien, also auch keine kleineren Einzelheiten der Objecte zeigen, vielmehr nur auf Kosten der Helligkeit gröfsere Bilder des schon vorher Gesehenen unterwerfen. Nach dem Jahre 1840 sind indessen von einem der erstgenannten Künstler Mikroskope hierher gekommen, die sich durch eine gröfsere optische Kraft auszeichnen, indem bei 400- bis 500maliger Vergrößerung derselben (mit dem schwächsten oder nächstschwächsten Oculare) sich die 3te Gruppe jener Linientheilungen zerlegt zeigt. Mit diesen Mikroskopen ist also ein wirklicher Fortschritt durch die stärker vergrößernden Objective erzeugt worden, wobei indessen der Nachtheil eingetreten ist, dafs das unterste Objectiv sich dem Gegenstande stark nähert. Ich selbst bin bemüht gewesen auf diesem Wege noch weiter zu gehen, und habe in diesem Jahre Objective ausgeführt, bei denen durch das schwächste Ocular 510- und 720malige Vergrößerungen erzielt werden. Mit diesen Vergrößerungen sieht man die 8te Gruppe bei fast jeder Lage des

Digitized by Google

des Erleuchtungsspiegels zerlegt, und selbst von der 9ten habe ich mit der 720fachen Vergrößerung beim Lampenlichte und recht günstiger Spiegellage höchst zarte Andeutungen erkannt. Freilich nähern sich diese Objective dem Gegenstande stark, doch ist ihr Abstand noch immer so groß, um in einer dünnen Flüssigkeitsschicht damit Beobachtungen machen zu können.

Ein Paar Angaben, die von mir neulich aufgefunden sind, können zugleich zu einer Vergleichung früherer Leistungen Fraunhofer's und jetziger in England mit den gegenwärtigen in Deutschland dienen. Fraunhofer führt nämlich in einer Abhandlung über Lichtbeugung vom Jahre 1823 (Gilbert's Annal. d. Physik, Bd. 74, S. 350 und 353) an, daß er auch mit den stärksten Mikroskopen die $\frac{1}{714}'''$ gegenseitig entfernten Linien seines Gitters nur mit Mühe habe sehen können; und Brewster sagt in einer voriges Jahr (Poggendorff's Annal. d. Physik und Chemie, Bd. 161, S. 136) über die irisirenden Achate erschienenen Abhandlung, daß er mit einem *sehr schönen* Mikroskope die Schichten oder Adern derjenigen Achate entdecken konnte, bei welchen die Größe ε nicht kleiner als $\frac{1}{8610}''$ oder $\frac{1}{717}'''$ engl. war. Diese Angaben Fraunhofer's und Brewster's stimmen auf eine merkwürdige Weise zusammen; indessen ist die Angabe Fraunhofer's nur allein *strenge* vergleichbar mit meinen Beobachtungen, weil seine Linien ebenfalls auf Glas radirt waren. Ich habe aber oben gesagt, daß die 1000stel Liniengruppe schon bei 70maliger Vergrößerung zerlegt erscheint, und es würde also die Theilung Fraunhofer's (von $\frac{1}{714}'''$) gewiß schon bei 50- bis 60facher Vergrößerung unserer jetzigen Mikroskope zu erkennen seyn. Die größte optische Kraft der Fraunhofer'schen Instrumente stand also nicht einmal so hoch wie die 70fache Vergrößerung unserer jetzigen Mikroskope, während wir zugleich annehmen dürfen, daß, da die besten gegenwärtigen Instrumente noch $\frac{1}{7341}'''$ entfernte Parallellinien zeigen, die trennende optische Kraft (d. h. die Schärfe der Bilder, verbunden mit der stärkeren Vergrößer-

Digitized by Google

rung) der letzteren diejenige der Fraunhofer'schen Mikroskope um mehr wie vier Mal übertreffe: ein allerdings grofser Fortschritt in etwa 20 Jahren.

Eine Folgerung, die aus der Beobachtung der Liniengruppen ferner hervorgeht, ist die, dafs die Dicke oder der Durchmesser eines Gegenstandes nicht viel geringer als $\frac{1}{60000}'''$ seyn darf, um überhaupt mit den stärksten Vergrösserungen unserer besten Instrumente noch erkannt werden zu können. Da nämlich die Gruppe der $\frac{1}{29421}'''$ entfernten Linien noch erkannt wird, oder mit anderen Worten, wir in dieser Partie jede Linie von ihrem Zwischenraume gesondert sehen, Linie + Zwischenraum aber $= \frac{1}{29421}'''$ ist, so müssen wir für den Fall, dafs die Dicke des Zwischenraums gleich derjenigen der Linie ist, mindestens noch die Hälfte jener Gröfse, also nahe $\frac{1}{60000}'''$ erkennen können; eine Bestimmung, die völlig mit einer Angabe harmonirt, welche neuerlich Hr. Prof. Ehrenberg in einem an mich gerichteten Briefe über die Dicke der Schwänze von Monaden, welche dieser berühmte Beobachter als die Endgränze des Sehens in Mikroskopen zu betrachten geneigt scheint, machte. Setzt man indessen den Zwischenraum nicht gleich der Dicke der Linie in jenen Theilungen, wie dieſs in der That wahrscheinlicher ist, so werden wir auch noch kleinere Gröfsen als $\frac{1}{60000}'''$ zu erkennen fähig seyn.

Fraunhofer hat bereits in der ersterwähnten Abhandlung, also vor etwa 20 Jahren, eine Folgerung aus den von ihm entwickelten Interferenzformeln über die Beugung des Lichts gezogen, die zu merkwürdig ist, als dafs ich nicht daran erinnern sollte. Nach dieser Theorie findet er nämlich, wenn das Licht durch Oeffnungen von der Breite ε geht, den Cosinus des Winkels des gebeugten Strahls mit der Ebene, worin sich die Oeffnung befindet, $= \frac{\omega}{\varepsilon}$, wo ω die Wellenlänge des Lichts bezeichnet, und sieht diesen Satz auf's Vollständigste durch seine Beobachtungen bestätigt. Diese in fast alle neuere Lehrbücher der Physik übergegangene Darlegung lehrt uns aber nicht blofs, die Wellenlänge der

Digitized by Google

verschiedenen Farbenstrahlen kennen, sondern sie führte noch für den Fall, dafs ε kleiner als ω, also der Cosinus unmöglich wird, Fraunhofer zu der wichtigen Folgerung, dafs nach dem Durchgange so wenig der weifse Strahl ein Spectrum bildet, als auch der farbige Strahl noch farbig bleibt. Da diese Schlüsse, nach der Undulationstheorie, in gleichem Sinne für durchgehendes wie für reflectirtes Licht gelten, so bemerkt der grofse Künstler scharfsinnig, dafs alle Unvollkommenheiten in der Politur brechender oder reflectirender Körper so wenig einen andern Gang des Lichts, als auch Farben erzeugen, so lange diese Unvollkommenheiten die Gröfse einer Lichtwelle (nahe $\frac{1}{3\,5\,0\,0}'''$) nicht überschreiten, und da wir unsere, auf harte Körper erzeugte Politur gewifs nicht als eine vollkommene Glättung der Oberfläche ansehen dürfen, ohne dafs wir dabei einen veränderten Gang des Lichts bemerken, so steht die Erfahrung mit den Ergebnissen der Theorie nicht im Widerspruche. Nehmen wir also die von Fraunhofer gemachte Folgerung als richtig an, so folgt daraus ohne Weiteres, dafs wir alle Einzelheiten der Objecte, deren Gröfse innerhalb der Länge einer Lichtwelle liegt, eben weil das Licht dadurch keine Veränderungen erfährt, nicht werden erkennen können.

Ein anderer grofser Kenner des Gegenstandes, der jüngere Herschel in seinem berühmten Buche »Vom Licht«, sieht indessen den Schlufs Fraunhofer's noch nicht hinreichend sicher in den Vordersätzen begründet, und es wird wohl zunächst die Erfahrung zu befragen seyn, ob wir wirklich bei Gittern, in denen ε kleiner als eine Lichtwelle ist, unter keinen Umständen eine Farbe wahrnehmen. Solche Versuche beabsichtige ich bald anzustellen, doch habe ich schon erinnert, dafs ich mit einer 720maligen Vergröfserung Spuren der Parallellinien, bei denen $\varepsilon = 0''',00029$ ist, erkannt habe, und da die Wellenlänge der rothen Strahlen $0''',00027$ beträgt, so sieht man, dafs wir uns der von Fraunhofer bestimmten Gränze stark genähert haben. Bei violetter Beleuchtung des Gesichtsfeldes konnte ich indessen

Digitized by Google

(obwohl die Länge der violetten Lichtwellen nur 0''00019 beträgt) kaum so viel wie gewöhnlich erkennen, woran aber die starke Absorption des Lichts beim Durchgange durch die violette Glasplatte schuld gewesen seyn kann.

Ich gehe nunmehr zur Bestimmung der Vollkommenheit unserer jetzigen Mikroskope relativ zu einem ganz vollkommenen über. Ein Mikroskop wird offenbar, in Bezug auf die Reinheit und Schärfe seiner Bilder, als ganz vollkommen zu betrachten seyn, wenn das vergrößerte Bild des Gegenstandes im Instrumente mit derselben Schärfe erscheint, wie wir den Gegenstand selbst mit bloßem Auge wahrnehmen, oder was dasselbe sagen will, wenn wir an dem m mal vergrößerten Bilde des Gegenstandes zugleich m mal kleinere Theile wie mit bloßem Auge zu unterscheiden fähig sind. Eine solche Vollkommenheit im Bilde wird natürlich nie erzielt werden, vielmehr werden wir eine stärkere als m malige Vergrößerung anwenden müssen, um den Gegenstand m mal genauer wie mit unbewaffnetem Auge zu sehen.

Um zunächst einen numerischen Werth für die Deutlichkeit des Sehens mit bloßem Auge zu erhalten, der zugleich mit den, durch das Mikroskop gesehener Gruppen von Parallellinien strenge vergleichbar ist, habe ich eine Reihe ähnlicher, nur viel weiter und gröber geschnittener, dem unbewaffneten Auge zum Theil auflösbarer Gruppen auf Glas angefertigt, und nachdem sämmtliche Ocular- und Objectivlinsen aus dem Rohr des Instruments entfernt waren, durch das letztere (mit bloßem Auge) die erwähnten Theilungen, die wie sonst gewöhnlich durch den Spiegel des Instruments erleuchtet waren, angesehen. Die Beziehung der Theilungen zum Auge war also hierbei genau eben so, wie sonst die der viel feineren Theilungen zum Mikroskope und Auge. Aus einer Reihe solcher Beobachtungen hat sich ergeben, daſs auf Glas radirte Parallellinien nicht enger wie $\frac{1}{70}$''' geschnitten seyn dürfen, um noch einzeln erkannt werden zu können. Diese Größe entspricht bei 10'' Abstand des Auges sehr nahe 86 Bogensecunden;

Digitized by Google

und wenn man erwägt, dafs die Dicke der Linien sehr nahe derjenigen der Zwischenräume (also nach Fraunhofer $\varepsilon = 0''',05$ und $\gamma = \delta$) gleich ist, so erhalten wir, mit anderen Erfahrungen sehr wohl übereinstimmend, den Erkennungswinkel $= 43$ Secunden. Es sey die eben gefundene Gröfse $0''',05 = \varepsilon$, die Entfernung zweier Linien in einer der mit dem Mikroskop zu beobachtenden Gruppen $= \varepsilon'$, so würde an einem ganz vollkommenen Instrumente die nothwendige Vergröfserung zur Erkennung von ε' seyn: $m = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$ an einem wirklichen, also unvollkommenen, hingegen $m' = \frac{p\varepsilon}{\varepsilon'}$, wo p die Vergröfserung ausdrückt, welche ε, der im Instrumente entstehenden Undeutlichkeit wegen, erhalten mufs, um vom Auge erkannt werden zu können. Der Factor p kann daher als das Maafs der Undeutlichkeit für die Vergröfserung m', diejenige des blofsen Auges $= 1$ gesetzt, betrachtet werden, und da aus den beiden Gleichungen $p = \frac{m'}{m}$ folgt, die Deutlichkeiten aber im verkehrten Verhältnisse der Undeutlichkeiten stehen, so ist, wenn wir mit d die Klarheit oder Deutlichkeit der Vergröfserung m' bezeichnen:

$$d = \frac{1}{p} = \frac{m}{m'},$$

diejenige des unbewaffneten Auges $= 1$ gesetzt. Zur Anwendung dieses Ausdrucks habe ich an einem grofsen, kürzlich von mir beendigten Mikroskope die Vergröfserungen oder die Werthe von m' bestimmt, bei welchen die verschiedenen Gruppen oder die Werthe von ε' erkannt werden. Die erste verticale Spalte der folgenden Uebersicht enthält die Werthe ε' oder die Entfernung der Mitten je zweier Linien der verschiedenen aufeinanderfolgenden Gruppen, in Pariser Linien ausgedrückt; die zweite Reihe giebt die Werthe von m, oder die Vergröfserungen, welche bei einem absolut vollkommenen Mikroskope zur Entzifferung von ε' nöthig seyn würden; die dritte enthält die durch

Digitized by Google

Beobachtung gefundene Vergrößerung, oder die Werthe m' welche zu einer Trennung der Linien der entsprechenden ε' führten; die vierte endlich giebt die Klarheit oder Deutlichkeit d, welche den verschiedenen Vergrößerungen m' angehört, diejenige des unbewaffneten Auges $=1$ gesetzt.

ε'.	m.	m'.	d.
0‴,001000	50	72	0,69
0 ,000857	58	104	0,56
0 ,000735	68	112	0,61
0 ,000631	79	170	0,46
0 ,000540	93	240	0,39
0 ,000463	108	305	0,35
0 ,000397	126	405	0,31
0 ,000340	147	510	0,29
0 ,000292	171	720	0,24
0 ,000250	222		

Aus diesen Werthen für d ergiebt sich also, dafs unsere Mikroskope bei einer 70maligen Vergrößerung etwa $\frac{2}{3}$, bei einer 170fachen nahe die Hälfte, bei einer 400maligen etwa $\frac{1}{3}$, bei einer 700maligen Vergrößerung noch nicht $\frac{1}{4}$ der Klarheit oder Schärfe im Bilde besitzen, welche das gesunde unbewaffnete Auge giebt. Wenn daher auch wirklich, wie die Untersuchungen Fraunhofer's wahrscheinlich machen, uns in der Natur des Lichts eine natürliche Gränze für die Ausbildung dieses optischen Instruments gegeben seyn sollte, so werden wir doch bei erzielter gröfserer Deutlichkeit mit ungleich schwächeren Vergrößerungen dasselbe sehen können, was wir jetzt, bei viel kleinerem Gesichtsfelde, nur durch die stärkeren Vergrößerungen wahrnehmen.

Ferner ersieht man aus den obigen Zahlen, dafs die Kraft des Auges im günstigsten Falle durch das Mikroskop etwa 170 Mal verstärkt wird, während die gröfsten dioptrischen Fernröhre, nach den Berichten Mädler's, Struve's u. A., noch Doppelsterne von 0,2 Bogensecunden gegenseitigen Abstands zeigen. Setzt man den Erkennungswinkel in runder Zahl $=45''$, so würde die verstärkende Kraft dieser grofsen, nach Fraunhofer's Construction

Digitized by Google

ausgeführten Fernröhre = 225 fach seyn, wobei indessen, ähnlich wie oben, berücksichtigt werden mufs, dafs wir das Doppeltseyn der Sterne nur durch ihren Zwischenraum erkennen, und also jene Zahl nahe verdoppeln dürfen, um einen Maafsstab für die Wirkung dieser grofsen Hülfsmittel zu erhalten. Man sieht also, dafs diese grofsen Fernröhre verhältnifsmäfsig unsere Mikroskope weit übertreffen, und es ist sehr zu wünschen, dafs die Theorie unserer Mikroskope und insbesondere die der neben einander liegenden Objective derselben auf eine gleich sichere mathematische Grundlage zurückgeführt werde, wie diefs zuerst beim Fernrohrobjectiv durch Fraunhofer geschehen ist. Wenn man die *schärfsten* Objective verschiedener Mikroskope, die entweder zu verschiedenen Zeiten oder aus anderen Werkstätten hervorgegangen sind, mit einander vergleicht, so bemerkt man sehr bald eine grofse Verschiedenheit in ihrem Bau, bald sind sie biconvex, bald convex-concav und dann wieder plan-convex. Eben so grofse Abweichungen kommen bei den inneren Krümmungen vor, indem dabei die Compensation der farbigen Abweichung von einem Objectiv auf das andere übertragen wird, oder dem einzelnen Objectiv für sich überlassen bleibt. Ich halte die letzte Anordnung nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Sache für die beste, weil man durch die Prüfung jedes einzelnen Objectivs mit Hülfe der Liniirungen, in gewissem Grade, einen Bürgen für die Gesammtwirkung derselben erhält. Nur bei dem schärfsten (dem Objecte sehr nahe stehenden) Objective kann diese Prüfung nicht angewandt werden, weil dasselbe Strahlen eines Lichtkegels von beinahe 90° Ausdehnung empfängt, und deshalb die Randstrahlen unter einem beträchtlichen Einfallswinkel auf die Flintglaslinse dieses Objectivs fallen. Dadurch aber wird, je nachdem dieser Lichtkegel mehr oder minder grofs ist, auch das Licht stärker durch die Flintglaslinse, wie bei einem Gegenstande, der in der Entfernung ihrer Brennweite, zerstreut, und man ist daher genöthigt die Krümmung der Flintglaslinse dieses Objectivs ungleich schwächer, wie sonst

Digitized by Google

für ein achromatisches Objectiv erforderlich ist, zu machen. Diese Vergrößerung des Krümmungshalbmessers hat außerdem noch den Vortheil, daß das Licht bei seinem Austritt aus der Flintglaslinse unter einem geringeren Einfallswinkel auf die Kronglaslinse fällt, und also auch ein geringerer Theil reflectirt wird; doch ist dieser Umstand weniger hoch anzuschlagen, da die Anwendung eines zweckmäßigen Kitts (in welcher Hinsicht das Dammarharz ganz vorzüglich ist) diesen Nachtheil so gut wie ganz aufhebt. Durch die Veränderung der Entfernung des stärksten und des folgenden Objectivs wird dann, nach dem Princip der sphärischen Compensation, die übriggebliebene Farbe weggeschafft, und das dritte Objectiv hauptsächlich zur Wegschaffung der sphärischen Abweichung benutzt. Dieser letztere Umstand ist hauptsächlich der Punkt, auf welchen gegenwärtig das Bestreben gerichtet werden muß, und wenn auch in neuerer Zeit sehr oft die Aeußerung gemacht ist, daß die *kleinen* Abmessungen mikroskopischer Objective ein großes Hinderniß für die treue Befolgung theoretischer Vorschriften in den Weg stellen, so glaube ich doch aus eigener Erfahrung versichern zu können, daß man bei rationeller Behandlung des Gegenstandes sich den von der Theorie gegebenen Vorschriften innerhalb enger Gränzen wird nähern können. Den von Barfuß in den astronomischen Nachrichten, No. 458, vor einigen Jahren gemachten Vorschlag, mit einem Correctionslinsenpaar die sphärische Abweichung zu vermindern, habe ich durch die Erfahrung nicht bestätigt gefunden, obwohl die Versuche mit einem und mehreren Linsenpaaren wiederholt worden sind.

In neuerer Zeit hat man mitunter unseren jetzigen Mikroskopen den Vorwurf der Lichtschwäche oder Dunkelheit bei den stärkeren Vergrößerungen gemacht, aber diese Ansicht muß, bei nur etwas genauerer Prüfung des Gegenstandes, als völlig unbegründet erkannt werden. In der That kann man bei 800- und selbst 1000maliger Vergrößerung noch Alles wohl erkennen, und würde offenbar viel mehr sehen, hätten die Bilder selbst nur die nöthige

Digitized by Google

Schärfe; dagegen aber bleibt es zweifelhaft, ob die Art der Beleuchtung bei unseren Mikroskopen, namentlich bei den stärkeren Vergröfserungen, ganz zweckmäfsig sey. Es ist bekannt genug, dafs wir bei schwachen Vergröfserungen, durch die Anwendung *parallelen* Lichts, wie ein Planspiegel es giebt, sehr scharfe Conturen, und schärfere wie mit einem concaven Erleuchtungsspiegel erhalten, und dafs man bei dem letzteren sehr häufig eine Blende unter dem Objecttisch mit kleineren Oeffnungen anbringt, um einen nur kleinen Lichtkegel, der sich fast wie paralleles Licht verhält, zur Erleuchtung des Gegenstandes gelangen zu lassen. Von dieser Betrachtung und ihrem Erfolg geleitet, habe ich jüngsthin an einem grofsen Mikroskop eine kleine Linse von etwa 4‴ Brennweite so unter dem Objecttisch des Mikroskops angebracht, dafs der Brennpunkt der Linse mit dem des Erleuchtungsspiegels zusammenfällt, beide aber um die Summe ihrer Brennweiten von einander entfernt sind. Bei einer solchen Lage des Spiegels und der Linse zum Object empfängt offenbar das letztere bei parallelem, auf den Spiegel fallendem Lichte ebenfalls parallele *verdichtete* Strahlen, und das Gesichtsfeld des Instruments zeigt sich nicht blofs stärker erleuchtet, sondern man erkennt auch kleinere Einzelheiten der Objecte, wie die Beobachtung der Liniengruppen ohne und mit der Linse am unzweideutigsten zeigt.

Digitized by Google

IV. *Ueber die Passivität des Eisens;* *von W. Beetz.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 25. Juli 1845.)

Von den Hypothesen, welche bis jetzt über den Grund der Passivität des Eisens aufgestellt sind, zeichnet sich eine durch ihre Einfachheit und das Verschmähen irgend einer, ohne Analogie dastehenden neuen Annahme, aus. Es ist die von Faraday [1]), nach welcher die Passivität ihren Grund hat in einer das Eisen bekleidenden, gegen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unangreifbaren Oxydhaut. Diese Hypothese ist zwar später vielfältig angegriffen worden, namentlich hat Hr. Schoenbein [2]) geglaubt sie verwerfen zu müssen, weil sie auf mehre seiner Versuche nicht anwendbar sey. In wie weit diefs der Fall ist, werde ich weiter unten zu zeigen versuchen; so viel aber steht fest, dafs an die Stelle jener Hypothese noch keine bessere getreten ist. Es sey mir erlaubt in Nachstehendem alle mir bekannt gewordenen Thatsachen, die von einiger Bedeutung für die Entscheidung über die wahre Ursache der Passivität seyn können, mit der Faraday'schen Hypothese zu vergleichen und mit derselben in Einklang zu bringen. Wo die Richtigkeit der Beobachtung selbst irgend wie zweifelhaft seyn konnte, habe ich die nöthigen Versuche wiederholt, und werde im Verlauf dieser Arbeit mittheilen, in wie weit mich meine Beobachtungen zu neuen Resultaten geführt haben.

I. Bedingungen für die Erregung und Aufhebung der Passivität.

Die am längsten bekannte Methode, Eisen in den Zustand der Passivität überzuführen, ist die des Eintauchens

1) *Phil. Mag., Juli* 1836.

2) Diese Annalen, Bd. 39, S. 137.

Digitized by Google

in verschiedene Flüssigkeiten, mit denen zuerst Keir [1]) und Wetzlar [2]) Beobachtungen angestellt haben. Die Flüssigkeit, mit der man am meisten experimentirt hat, ist eine starke Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht, zu der spätere Untersuchungen, von Schoenbein [3]) die salpetrige Salpetersäure, salpetrige Schwefelsäure und Schwefelkaliumlösung, die von Martens [4]) die concentrirte Essigsäure und den absoluten Alkohol gebracht haben. Dafs Salpetersäure in ihrer gröfsten Concentration Eisen zu oxydiren vermag, kann wohl nicht auffallen, da ihre Bestandtheile durch keine grofse Verwandtschaft gebunden sind, und dafs das gebildete Oxyduloxyd von der Säure nicht aufgelöst wird, ist eben so erklärlich, da dieselbe Verbindung, auf anderem Wege dargestellt, ebenfalls in starken Säuren schwerlöslich ist. Es fragt sich nur, warum wird das passive Eisen doch von verdünnter Salpetersäure angegriffen? Offenbar durch eine praedisponirende Verwandtschaft, indem die verdünnte Salpetersäure das Eisen auf Kosten des Wassers oxydirt, und der Wasserstoff, anstatt wie sonst, Ammoniak zu bilden, die Oxydhaut zum Oxydul reducirt, wobei alles entstandene Oxydul im Entstehungsmoment aufgelöst wird. Die salpetrige Salpetersäure wirkt wegen der darin enthaltenen Salpeteräure. Die salpetrige Säure unterstützt die Wirkung dabei gar nicht, sondern schwächt sie sogar. Sonderbarerweise widersprechen sich die Ansichten, welche über den Einfluſs der salpetrigen Säure aufgestellt sind, vollkommen. Sir John Herschel [5]) in seiner Arbeit über die Wirkung der Salpetersäure auf Eisen giebt an, eine Säure sey um so weniger tauglich Passivität hervorzurufen, je stärker sie mit salpetriger Säure gesättigt sey, und leitet daher die Erscheinung ab, dafs,

1) Schweigger, Bd. 53, S. 151, aus *Phil. Transact.*, 1790.

2) Ebend, Bd. 49, S. 470, Bd. 50, S. 88, 129, Bd. 56, S. 206.

3) Diese Annalen, Bd. 41, S. 42.

4) Ebendaselbst, Bd. 55, S. 437.

5) Ebendaselbst, Bd. 32, S. 390. — *Ann. de phys., T. LIV, p.* 87.

Digitized by Google

wenn man einen Eisendraht in einer kleinen Quantität Säure oftmals zur Passivität gebracht hat, die Säure das Vermögen, passiv zu machen, verliert. Dagegen stellt Mousson [1]) den Satz auf: die salpetrige Säure sey diejenige Substanz, welche die Passivität des Eisens bewirke, indem sie um dasselbe eine Hülle bilde, und es so vor weiterem Angriff schütze. In wiefern diese Theorie bei den meisten Passivitätserscheinungen ihre Anwendbarkeit verliert, wird weiter unten gezeigt werden, hier handelt es sich nur darum, zwischen den beiden sich widersprechenden Facten zu wählen. Ich that diefs, indem ich hier sowohl, als bei allen anderen Versuchen nicht das bisher übliche Kennzeichen für die Passivität anwandte, nämlich die Unlöslichkeit des Eisens in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, sondern indem ich das Eisen, dessen Zustand untersucht werden sollte, mit Kupfer zu einer hydro-elektrischen Kette verband. Wie nämlich Hr. Martens bereits gezeigt hat [2]), verhält sich passives Eisen negativ gegen Kupfer, actives positiv. Trennt man also z. B. verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure durch eine poröse Scheidewand, taucht in erstere einen Kupferdraht, in letztere einen Eisendraht, so wird beim Schliefsen der Kette durch ein Galvanometer sich Kupfer negativ zeigen. Setzt man an die Stelle der verdünnten Salpetersäure concentrirte, so ist das Kupfer das positive Metall, da das Eisen passiv geworden ist. Ohne an dieser Stelle auf die möglichen Gründe dieser Erscheinung einzugehen, will ich dieselbe doch benutzen, um für die vorliegenden Fälle die Frage über eintretende oder nicht eintretende Passivität zu entscheiden. Diese Methode ist jedenfalls sicherer als die ältere; denn wie ich in einer früheren Abhandlung [3]) angeführt habe, darf man einen Eisendraht, der in irgend einer Flüssigkeit passiv geworden ist, nicht, selbst nicht mit der gröfsten Sorgfalt, abwischen, ohne

1) Diese Annalen. Bd. 39, S. 330.

2) Ebendaselbst, Bd. 61, S. 127.

3) Ebendaselbst, Bd. 63, S. 420.

Digitized by Google

seine Passivität zu zerstören [1]). Mit der adhärirenden Flüssigkeit aber den Draht in Salpetersäure bringen, würde das Resultat des Versuchs sehr zweifelhaft machen, da jetzt nicht mehr reine Salpetersäure auf ihn einwirkt.

Um die Wirkung der salpetrigen Säure zu zeigen, wurde eine starke Salpetersäure so lange mit Wasser verdünnt, bis sie eben noch einen Eisendraht passiv zu machen im Stande war. Durch einen Theil dieser Säure wurde salpetrige Säure, d. h. Stickoxyd und Sauerstoffgas, geleitet, und nun jeder der beiden Theile durch eine Thonzelle von verdünnter Schwefelsäure getrennt. In der Salpetersäure war das Eisen negativ, in der salpetrigen Salpetersäure positiv gegen Kupfer. Diese Wirkung konnte nicht dadurch erlangt seyn, dafs die, die Salpetersäure durchstreichenden Gase Salpetersäuredämpfe mit sich führten, und so die Säure verdünnten; denn um diefs zu verhindern, waren sowohl die Gase als die vorgelegte Säure stark abgekühlt. Ein anderer Versuch zeigt dieselbe Wirkung der salpetrigen Säure. Rauchende Salpetersäure wurde gelinde erwärmt, bis sich ihre rothe Farbe fast gänzlich verloren hatte, dann wurden gleiche Wasserquanta zu rauchender und der erwärmt gewesenen Salpetersäure gegeben, und die Eigenschaft beider Flüssigkeiten, passiv zu machen, wiederholentlich untersucht. Ein Eisendraht wurde in der rauchenden Säure bei demselben Verdünnungsgrade bereits angegriffen, bei welchem er in der reinen Säure noch vollkommen passiv wurde; und doch hatte sich beim Erwärmen die Säure offenbar schon durch Entweichen von Salpetersäuredämpfen verdünnt. Die salpetrige Säure macht also nicht nur nicht das Eisen passiv, sondern wirkt sogar im entgegengesetzten Sinne.

Salpetrige Schwefelsäure bewirkt allerdings, dafs ein Eisendraht, der in dieselbe getaucht war, von Salpetersäure schwer angegriffen wird; aber das ist nur eine Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, mit der man ganz denselben Versuch anstellen kann. Wenn nämlich Eisen mit con-

1) Vergl. auch Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 418.

Digitized by Google

centrirter Schwefelsäure benetzt in Salpetersäure gebracht wird, so wird diese dadurch concentrirt, weil die Schwefelsäure mit bekannter Begierde das Wasser derselben anzieht. Jetzt wird also das Eisen nicht mehr auf Kosten der Schwefelsäure, sondern der concentrirten Salpetersäure passiv. Man kann diese Wirkung der Schwefelsäure am besten an einer Eisenzinkkette beobachten. Giefst man nämlich in dem Moment, wo die Salpetersäure das Eisen anzugreifen anfängt, Schwefelsäure zu derselben, so bleibt das Eisen vollkommen passiv, und die Wirkung der Kette findet wieder in der früheren Weise statt, weil die Salpetersäure wieder hinreichend concentrirt ist. So auch bei der salpetrigen Schwefelsäure. Verbindet man aber einen in Schwefelsäure oder in salpetrige Schwefelsäure tauchenden Eisendraht mit einem Kupferdraht, der von verdünnter, die genannten Flüssigkeiten in einer porösen Wand berührenden Schwefelsäure umgeben ist, durch den Galvanometerdraht, so ist jener positiv, also activ. Salpetrige Säure thut also auch hier nichts zur Passivität, und kann auch nichts dazu thun, wenn man die Faraday'sche Hypothese wieder zu Grunde legt. Wenn nämlich Eisen durch irgend eine Wirkung passiv, d. h. oberflächlich oxydirt worden ist, so wird salpetrige Säure das Bestreben haben, sich auf Kosten des Sauerstoffs in der Oxydhaut in Salpetersäure zu verwandeln, also das Eisen zu reduciren, activ zu machen.

In eine Lösung von Schwefelkalium getaucht, hat mir ein Eisendraht nie merklich schwerer löslich gegen Salpetersäure geschienen, jedenfalls aber ist er, noch so lange in der Lösung geblieben, gegen Kupfer positiv. Setzt man einige Tropfen Säure zum Schwefelkalium hinzu, so überzieht sich das Eisen deutlicher mit einer Schicht von Schwefeleisen, und widersteht dann ein wenig besser dem Angriff der Salpetersäure. Der Grund ist hier also ein anderer, als bei den gewöhnlichen Passivitätserscheinungen.

Essigsäure und absoluter Alkohol endlich haben mich nie eine Spur von Passivität an den, in sie getauchten Ei-

Digitized by Google

sendrähten wahrnehmen lassen. Die Essigsäure, welche ich anwandte, war so eben aus festem Eisessig durch Schmelzen erhalten, und hatte das spec. Gew. 1,064. Der Alkohol wurde aus käuflichem absoluten Alkohol durch nochmaliges Rectificiren über Chlorcalcium erhalten. Eisendrähte, welche in eine der Flüssigkeiten getaucht worden waren, wurden von Salpetersäure angegriffen, was namentlich bei der letzteren zu erwarten stand, wo sich in der Umgebung des Eisens ein Gemisch aus Alkohol und Salpetersäure befand, folglich eine starke Entwicklung von salpetriger Säure bilden mufste. Mit Kupfer in den Flüssigkeiten hydro-elektrisch verbunden, verhielt sich das Eisen immer positiv, wenngleich die Stromstärke beim Alkohol, des sehr schlechten Leitungsvermögens desselben wegen, nur unbedeutend war. Ich wage nicht zu entscheiden, worin der Grund der Abweichung in den Resultaten liegt, welche Hr. Martens und ich erlangt haben.

Es war also nur eine Flüssigkeit übrig geblieben, welche das Vermögen hat, Eisen passiv zu machen, die Salpetersäure. Der Faraday'schen Hypothese nach lag es nahe, andere Flüssigkeiten in Bezug auf dieses Vermögen zu prüfen, welche der Salpetersäure in Bezug auf die grofse Fähigkeit, Sauerstoff herzugeben, ähnlich sind. Diefs sind besonders die Sauerstoffsäuren der Salzbilder. Der Versuch ist sehr einfach anzustellen. Das Eisen wurde in concentrirte Schwefelsäure, ein Kupferstreifen in verdünnte Schwefelsäure getaucht, und beide Flüssigkeiten durch ein poröses Thongefäfs von einander getrennt. Als die Kette durch das Galvanometer geschlossen wurde, war das Eisen das positive Metall. Während die Kette geschlossen blieb, wurden in die concentrirte Säure Krystalle von chlorsaurem, bromsaurem oder jodsaurem Kali geworfen. Die Zersetzung des Salzes hatte kaum begonnen, als sich der Strom plötzlich umkehrte. Darauf, dafs ein solcher Eisendraht sich nun auch in Salpetersäure passiv verhielt, will ich kein Gewicht legen, weil, wie gesagt, diefs von der concentrirten Schwefelsäure herrühren kann.

Digitized by Google

Das Eisen scheint demnach in allen den Flüssigkeiten passiv zu werden, von welchen es direct oxydirt wird, aber auch nur in diesen.

Die zweite Art der Passivitätserregung ist das Glühen des Eisens. Hr. Schoenbein hat diese Erscheinung einer Oxydation des Eisens zugeschrieben [1]), während Hr. Martens noch jetzt den Grund in der bloſsen Erwärmung sucht [2]). Nach meinen Versuchen über diesen Gegenstand [3]) halte ich die Ansicht des Hrn. Schoenbein für vollkommen erwiesen, so daſs also auch hier die Passivität und Oxydation gleichwerthig sind, nur äuſsert sich die Oxydation hier etwas sichtbarer, als beim Eintauchen in eine oxydirende Flüssigkeit.

Die interessanteste Methode endlich, Eisen passiv zu machen, ist die vermittelst des Volta'schen Stromes, welche zuerst von Hrn. Schoenbein [4]) genau beobachtet ist. Ein Eisendraht ist im Allgemeinen passiv, d. h. er wird nicht durch weitere Oxydation aufgelöst, sondern es wird an ihm, wie an einem edlen Metalle, Sauerstoff durch Elektrolyse entwickelt, wenn er als positive Elektrode in einem *sauerstoffhaltigen* Elektrolyten gedient hat. Schoenbein selbst hat [5]) diese Bedingung für die Zersetzungsflüssigkeit seinen Versuchen, mit denen die meinigen vollkommen übereinstimmen, entnommen.

Es ist zweckmäſsig sich bei Anstellung dieser Versuche nicht einer Säule, sondern einer Kette zu bedienen, und dann als negative Elektrode nicht Platin, sondern ebenfalls Eisen anzuwenden. In dieser Anordnung ist es nicht mehr nö-

1) Diese Annalen, Bd. 37. S. 393; Bd. 59, S. 153.

2) Ebend., Bd. 61, S. 121; Bd. 63, S. 412. — *L'Institut*, 26. *Mars* 1845.

3) Diese Annalen, Bd. 62, S. 234. — *Archives de l'électr.*, *T. IV*, *p.* 509. — Diese Annalen, Bd. 63, S. 415. — *Archiv. d. l'él.*, *T. IV*, *p.* 600.

4) Diese Annalen, Bd. 37, S. 398; Bd. 38, S. 493.

5) Am letztgenannten Orte.

Digitized by Google

nöthig, um das Entstehen der Passivität zu beobachten, den Moment aufzufassen, in welchem noch die positive Elektrode nicht weiter oxydirt, sondern freien Sauerstoff entwickelt, sondern man hat Platin mit passivem Eisen, Zink mit activem Eisen verbunden, zwei Metallpaare, deren Elemente in der elektromotorischen Reihe einander sehr nahe stehen. Die Wirkung dieser in entgegengesetztem Sinne zusammengesetzten Kette wird daher fast aufgehoben, und die Gasentwicklung an der negativen Elektrode hört auf. Die Passivität hat also in diesem Falle ihren Grund in der Oxydation, welche die Eisenoberfläche durch Elektrolyse plötzlich erleidet. Vermögen die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten sich nicht das Gleichgewicht zu halten, so findet an der der positiven Elektrode Sauerstoffentwicklung statt, weil dieselbe nicht mehr aus Eisen, sondern aus einer elektro-negativen Substanz, aus oxydirtem Eisen besteht. Dieſs ist der einfache Vorgang in einem Elektrolyten, der selbst nicht die Fähigkeit hat, das Eisen anzugreifen, z. B. in alkalischen Laugen oder neutralen Salzen. Sobald aber die Leitungsflüssigkeit eine verdünnte Säure ist, so ist das Erntreten der Passivität vom Eintauchen abhängig. Die positive Elektrode nämlich ist activ, wenn sie zuerst in die Flüssigkeit getaucht und die Kette mit der negativen geschlossen wird. Der Grund hiervon ist wohl der, daſs das Eisen durch die bereits eingetretene chemische Wirkung Wasserstoff an seiner Oberfläche entwickelt hat, also bereits positiv polarisirt ist, wenn die negativ polarisirende Wirkung der Kette beginnt. Es ist zwar bekannt, daſs von zweien homogenen Metallen das zuerst eingetauchte immer positiv wird, diese Wirkung ist aber bei sauren (und zwar verdünnten) [1]) Leitungsflüssigkeiten sehr viel stärker, als bei anderen, so daſs der angegebene Grund, wenn er auch nicht für alle Fälle ausreichend ist, doch in diesem einen nicht ohne Gewicht seyn dürfte. Hr. Martens [2]) glaubt, das zuerst eingetauchte Ende werde posi

1) Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 467.

2) Diese Annalen, Bd. 61, S. 127.

Digitized by Google

tiver, weil es sich oxydirt. Dieſs ist wahrscheinlich nur ein nicht hinreichend genauer Ausdruck, denn einer Oxydation könnte man doch nur das Negativwerden eines Metalles zuschreiben. Um den Einfluſs des Eintauchens gänzlich zu eliminiren, tauchte ich beide in Klemmen befestigte Drähte dadurch gleichzeitig ein, daſs ich die Flüssigkeit von unten her näherte. Die beiden Drähte befanden sich also unter gleichen Bedingungen, so lange die Kette geöffnet war. Das Schlieſsen derselben geschah mittelst einer, nach dem von Hrn. Poggendorff [1]) angegebenen Princip construirten Wippe, an welcher ich gleichzeitig beobachten konnte, in welchem Sinne der fragliche Eisendraht gegen einen in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Kupferdraht wirke. Die Quecksilbernäpfe 1 und 5 (Fig. 2, Taf. I) waren mit der Platin- und Zinkplatte einer Grove'schen Kette verbunden, zwischen 6 und 10 war ein Galvanometer eingeschaltet. Mit 7 stand ein Kupferdraht, mit 8 und 9 Eisendrähte in Verbindung. Alle drei tauchten in dieselbe Flüssigkeit, nur war die für das Kupfer in einer besonderen Zelle abgesperrt, und wurde nach jedem Versuch erneuert, um das Ueberwandern des Kupfers an das Eisen zu verhindern. In der einen Stellung verband die Wippe den Napf 1 mit 8, 5 mit 9, so daſs der Draht *p* passiv wurde, in der zweiten waren *k* und *p* durch das Galvanometer verbunden. Die Passivität trat hierbei nicht gleich im Momente des Schlieſsens ein, sondern erst nachdem der am Eisen durch chemische Wirkung entwickelte Wasserstoff durch den hydro-elektrisch abgeschiedenen Sauerstoff entfernt war, dann aber auch immer gleichmäſsig, während in einer alkalischen Lösung momentan die Gasentwicklung aufhörte, und das Eisen negativ gegen Kupfer wurde. In einer Flüssigkeit hingegen, welche das Eisen angreift, ohne es zu oxydiren, oder, wie Hr. Schoenbein sagt: in sauerstofffreien Substanzen, »deren negatives Element groſse Verwandtschaft zum Eisen hat«, hörte weder die Gasentwicklung auf, noch wurde das Eisen ge-

1) Diese Annalen, Bd. 61, S. 586 ff.

Digitized by Google

gen Kupfer negativ. Zu diesen gehören Wasserstoffsäuren, Schwefelmetalle etc. Aufserdem aber tritt keine Passivität in den Flüssigkeiten ein, welche stark reducirend wirken, z. B., wie Hr. Schoenbein selbst angiebt, in unterschwefelichter Säure; eben so ist es mit schweflichter Säure, und, wie ich schon weiter oben nachgewiesen habe, mit einer Lösung von salpetrichter Säure. Das Gemeinsame in diesen Versuchen scheint nicht fern zu liegen. Wird ein Eisendraht unter solchen Bedingungen als positive Elektrode einer Kette angewandt, dafs er sich oxydiren kann, so wird er passiv, unter allen anderen bleibt er activ.

Ich will an dieser Stelle einige Worte über die von Hrn. Mousson der Passivität untergelegte Hypothese [1]) sagen. Nach derselben soll ein Eisendraht dadurch passiv werden, dafs er von einer Schicht salpetriger Säure umgeben ist. Man sieht sogleich, dafs diese Hypothese einseitig ist, weil sie nur auf die Entstehungsarten Rücksicht nimmt, bei welchen Salpetersäure angewandt worden ist. Aber auch für diese ist sie unzulässig. Abgesehen von den Gründen, welche Hr. Schoenbein dagegen anführt [2]), abgesehen von dem was oben gegen die Wirkung der salpetrigen Säure gesagt ist, müfste immer gerade das Gegentheil von dem eintreten, was Hr. Mousson verlangt. Z. B. bei der Passivität durch Elektrolyse von Salpetersäure. Nach ihm sollte die salpetrige Säure an der positiven Elektrode als elektro-negativer Stoff abgeschieden werden und dieselbe passiv machen. Salpetrige Säure würde allerdings als elektro-negativer Bestandtheil eines Salzes in dieser Weise abgeschieden werden, während die Basis zur negativen Elektrode überginge. Was sollte aber hier dahin gehen, etwa der Sauerstoff? Die Elektrolyse ist aber hier ganz anders zu denken, salpetrige Säure ist kein primärer Jon, sondern entsteht erst da aus der Salpetersäure, wo der Wasserstoff abgeschieden wird, d. h. an der negativen

1) Diese Annalen, Bd. 39, S. 330.

1) Ebendaselbst, S. 342.

Digitized by Google

Elektrode, ganz so, wie bei Grove's constanter Zinkplatinkette. Es müfste also die negative Elektrode passiv werden, nicht die positive.

Zur Wirkung der Säule auf das Eisen sind endlich diejenigen Erscheinungen zu rechnen, bei welchen ein Eisendraht durch Berührung mit einem anderen Körper passiv wird. In schwacher Salpetersäure wird ein Eisendraht passiv, wenn er mit einem, in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platindraht verbunden wird [1]). Das Eisen ist dann nämlich das positive Element der Eisenplatinkette, folglich entwickelt sich der Sauerstoff an demselben, es oxydirt sich und wird passiv. Dieselbe Wirkung erhält man, wenn man statt des Platins passives Eisen anwendet, das dem Platin in der elektromotorischen Reihe sehr nahe steht. Natürlich braucht nach dieser Erklärung die Berührung beider Drähte keine unmittelbare zu seyn, sondern kann, wie dieſs Hr. Schoenbein angiebt, durch Platin oder andere Metalle hergestellt seyn. Eben so ist es gleichgültig, ob die Berührung aufserhalb oder noch innerhalb der Flüssigkeit hergestellt ist, daher auch das Anhaften eines beliebig kleinen Stückes Gold, oder das Berühren des Eisens mit einem negativen Metall zur Hervorbringung der Passivität hinreicht, wie Herschel [2]) und spätere Beobachter bemerkt haben. Das Schützen des Drahts durch einen Ueberzug von Bleisuperoxyd [3]) oder Silbersuperoxyd hat offenbar ganz denselben Grund. Auf diese Art, das Eisen passiv zu machen, und die entgegengesetzten Mittel, das Eisen wieder in seinen activen Zustand zurückzuführen, soll im nächsten Abschnitt weiter eingegangen werden.

Es ist demnach kein Mittel bekannt, durch welches Passivität hervorgebracht werden könnte, ohne dafs dabei eine Oxydation des Eisens möglich, ja sogar nothwendig wäre, ein Satz, den ich sogar so aussprechen möchte: *Es ist*

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 395.

2) Ebendaselbst, Bd. 32, S. 211.

3) Ebendaselbst, Bd. 41, S. 45.

Digitized by Google

kein Mittel bekannt, welches Eisen direct oxydirte, ohne es zugleich passiv zu machen. — Was im Gegentheil das Activwerden des passiven Eisens betrifft, so ist oben, beim Passivmachen durch Eintauchen in oxydirende Flüssigkeiten, erwähnt, dafs es durch Entwickeln von Wasserstoff, durch salpetrige Säure etc. eintritt. Dieselben Ursachen machen auch das auf andere Weise passiv gemachte Eisen activ. Am deutlichsten bemerkt man diefs wieder in der Wirkung der Kette. Der passive Draht wird augenblicklich activ, sobald man ihn zur negativen Elektrode macht, d. h. Wasserstoff an ihm entwickelt, oder indem man die secundäre Kette in sich schliefst, d. h. wiederum Wasserstoff an ihm entwickelt, oder im Allgemeinen: er wird activ, sobald er einer reducirenden Wirkung ausgesetzt ist.

II. Verhalten passiver Eisendrähte gegen einander und gegen andere Metalldrähte.

Die auffallendsten Versuche mit passivem Eisen, welche meist ohne allen Zusammenhang unter einander bekannt geworden sind, beruhen auf verschiedenen Zusammenstellungen zwischen passivem Eisen und anderen Drähten. Der Grundversuch wurde bereits oben erwähnt, dafs nämlich ein activer Eisendraht, mit einem in dieselbe Flüssigkeit tauchenden passiven verbunden, ebenfalls passiv wird. Eben dasselbe geschieht in etwas veränderter Gestalt, wenn man mit Hrn. Schoenbein [1]) einen Draht an einem Ende glüht, d. h. passiv macht, ihn dann umbiegt und zuerst das angelaufene, dann das metallische Ende in Salpetersäure taucht. Eine entgegengesetzte Reihenfolge beim Eintauchen würde wieder wie das Eintauchen der Elektroden wirken. Die Länge des Schliefsungsbogens kommt auch hierbei gar nicht in Betracht, ohne dafs man aber, wie gewöhnlich geschieht, sagen dürfte, ein beliebig langer Eisendraht ist seiner ganzen Länge nach passiv, wenn er an einem Ende geglüht worden ist. Hr. Schoenbein hat gefunden [2]), dafs man

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 395.
2) Ebendaselbst, Bd. 40, S. 193.

Digitized by Google

auf diese Weise einen Drahtbogen nur dann passiv machen kann, wenn sich die Leitungsflüssigkeit in einem Gefäfs befindet, nicht aber, wenn beide Enden in verschiedene, durch einen Heber oder durch Asbestfäden mit einander verbundene Gefäfse tauchen. Diefs läfst sich wieder aus der Annahme einer zur Passivität nöthigen Oxydation erklären. Der Leitungswiderstand in der Kette wird nämlich so sehr vergröfsert, dafs die am Eisen abgeschiedene Sauerstoffmenge nicht hinreicht, den chemisch entwickelten Wasserstoff zu entfernen. Das Passivwerden eines Eisendrahts durch Verbindung mit einem anderen ist es gerade, was Hr. Schoenbein als Hauptbeweis gegen die Faraday'sche Hypothese ansieht [1]). Er hält dafür, dafs dieselbe Wirkung, welche den einen Draht passiv macht, den anderen activ machen würde. Das kann auch unter Umständen der Fall seyn, besonders wenn sich die Drähte in einer stark reducirend angreifenden Flüssigkeit befinden. Z. B. Ein Eisendraht ist in verdünnter Schwefelsäure als positive Elektrode passiv geworden, und wird nun mit einem activen Draht berührt, so wird wegen des geringen Leitungswiderstandes, den die zwischen den berührenden Drähten liegende Flüssigkeitsschicht darbietet, die Stromintensität zwischen denselben hinreichend seyn, die Oberfläche des passiven Drahtes zu reduciren. Dadurch tritt ein Moment ein, in welchem beide Drähte in gleichem elektromotorischen Zustande befindlich sind, der Strom hört also zwischen ihnen auf, und beide werden, wie *ein* zusammenhängender Draht, auf's Neue durch die Wirkung der Kette passiv; dieser Versuch löst den gemachten Einwurf sehr einfach; in Salpetersäure passiv gemachtes Eisen läfst ihn natürlich nicht mit gleichem Erfolg wiederholen, weil der Wasserstoff, der zur Reduction der Oxydhaut erforderlich wäre, wie in der constanten Kette von der Salpetersäure absorbirt wird.

Eine bedeutende Rolle spielt offenbar der Strom zwischen activem und passivem Eisen bei allen Phänomenen,

1) Diese Annalen, Bd. 39, S. 350.

Digitized by Google

welche das verschiedenartige Eintauchen und Herausziehen der Drähte aus einer Flüssigkeit zeigt. Ein in Salpetersäure tauchender passiver Eisendraht wird activ durch starkes Erschüttern [1]). Der Grund hiervon liegt wohl darin, dafs durch die Erschütterung die äufseren, activen Eisentheile mit Flüssigkeit benetzt werden, und so eine Kette hergestellt wird, in welcher das passive Eisen als negatives Metall positiv polarisirt wird. Hr. Mousson hat diefs Experiment ähnlich aufgefafst, aber wieder mit Anwendung der salpetrigen Säure, als der passiv machenden Substanz, während man doch den Versuch mit der positiven Elektrode einer Kette ganz eben so anstellen kann. Wo die Passivität einer nachdrücklicheren Oxydation, z. B. einem Anlaufen, zu danken ist, wird auch die Reduction nicht durch so kurze Wirkungen der Kette möglich gemacht. Offenbar wird man ganz dasselbe von einem passiven, zum Theil in die Säure getaucht gewesenen Draht sagen können, der herausgenommen, und z. B. auf eine Glastafel gelegt wird. Dafs keiner der Bestandtheile der atmosphärischen Luft diesen Einfluſs hat, ist bereits durch Versuche dargethan; dafs aber gerade diefs Benetzen der activen Theile das Erregende ist, sieht man, wenn man einen Eisendraht in seiner ganzen Länge passiv macht und an einem isolirenden Griff heraushebt, oder diejenigen Theile, welche aus der Flüssigkeit herausragen, mit einer isolirenden Schicht überzieht. Einen so behandelten Eisendraht kann man lange an der Luft liegen lassen, ohne eine Veränderung an ihm zu bemerken. Die Mittel, durch welche das Activwerden an der Luft noch unterstützt wird, sollen weiter unten besprochen werden.

Mousson hat versucht, auf ähnliche Gründe das von Hrn Schoenbein [2]) mitgetheilte Factum zurückzuführen, dafs ein Draht in Salpetersäure besser passiv wird, wenn man ihn öfter wieder herauszieht und wieder eintaucht. Es

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 397.

2) Ebendaselbst, Bd. 38, S. 444.

Digitized by Google

soll sich das Eisen bei jedesmaligem Ausheben oxydiren, und beim Wiedereintauchen einen Strom veranlassen, welcher dem Eisen salpetrige Säure zuführt. Hiergegen ist das oben Eingewandte zu wiederholen, aufserdem aber sieht man nicht, weshalb das Eisen sich beim Ausheben nicht in der Säure selbst oxydiren soll. Die Luft kann doch wohl bei diesen momentanen Veränderungen keinen Einfluſs ausüben. Ich glaube vielmehr die ganze Erscheinung so erklären zu müssen, daſs, wenn eine Salpetersäure zu verdünnt ist, um Eisen augenblicklich passiv zu machen, es darauf ankommen wird, die geringe Oxydhaut, welche sich gebildet hat, nicht durch die, an der Stelle entstandene, salpetrige Säure wieder zu reduciren. Man hebt deshalb den Draht aus, und bringt ihn in eine, an salpetriger Säure ärmere Salpetersäure. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daſs nicht das Ausheben, sondern das Verändern des Platzes in der Salpetersäure das Wesentliche ist, wie dieſs auch Andrews in Bezug auf die Passivität des Wismuths anführt [1]).

Ueber die Ketten, welche aus passivem Eisen und anderen Metallen gebildet werden, läſst sich die allgemeine Regel aufstellen: Ein passiver Eisendraht, der in der Flüssigkeit mit einem negativeren Metall berührt wird, bleibt passiv, alle positivere, wie Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Blei, welche Herschel [2]) nennt, machen ihn activ. Die letzteren können daher actives Eisen nicht passiv machen, denn wird zwischen einem von ihnen, das negativer als Eisen ist, z. B. Kupfer und activem Eisen, eine Kette hergestellt, so wird Eisen oxydirt, und verwandelt sich dadurch in das negativere Metall, erhielte also gleich durch sein Passivwerden die Nothwendigkeit, in den activen Zustand zurückzukehren. Ein einfaches Berühren mit einem Nichterreger der Contactelektricität, z. B. mit Glas, hat, nach Herschel's Beobachtung, gar keine Wirkung,

1) Diese Annalen, Bd. 45, S. 126; aus *Phil. Mag.*, 3 *Ser.*, *XII*, *p.* 305.

2) Diese Annalen, Bd. 32, S. 211.

Digitized by Google

und kann sie auch nicht haben, weil keine Kette, und folglich weder Oxydation noch Reduction des Eisens, hergestellt ist. Ein starkes Reiben mit einer scharfen Kante macht dagegen passives Eisen activ, offenbar aus dem Grunde, weil nur an irgend einer Stelle die Oxydhaut entfernt zu werden braucht, um zwischen dem passiven und dem metallisch gewordenen Eisen eine Kette herzustellen, durch deren Wirkung das passive Eisen reducirt wird. Dieselben Metalle, welche innerhalb der Flüssigkeit durch Berührung das Eisen activ machen, thun es auch bei Drähten, welche aus derselben genommen sind. Herschel hat darüber die Beobachtung gemacht, dafs das Activwerden immer von der Berührungsstelle anfange, und nach beiden Seiten hin fortlaufe. Nach der bisher gemachten Annahme mufs diefs so seyn, denn wenn sich die Strommintensitäten umgekehrt wie die Widerstände verhalten, so mufs die reducirende Wirkung an jeder Stelle des negativen Metalls um so später denselben Grad erreicht haben, je entfernter dieselbe von der Berührungsstelle liegt.

Am deutlichsten geht die Richtigkeit der gegebenen Erklärung aus einem von Herschel, a. a. O., beschriebenen Versuch hervor. Ein Eisendraht wird in der Mitte durch einen Wachsring in zwei Theile getheilt und in Salpetersäure der ganzen Länge nach passiv gemacht. Wird er innerhalb der Säure mit Kupfer oder einem anderen positiveren Metalle berührt, so wird er in seiner ganzen Länge activ, hat man ihn aber zuvor herausgenommen, und berührt ihn irgendwo mit Kupfer, so wird nur der auf derselben Seite des Wachsringes liegende Theil activ. Die Erklärung liegt sehr nahe: in der Flüssigkeit ist der ganze Draht mit dem berührenden Kupfer durch einen feuchten Leiter verbunden, so dafs er ganz die reducirende Wirkung der Kette erfahren mufs; in der Luft sind die, jenseits des Wachses liegenden Eisentheile gar nicht mehr innerhalb des Stromes, weil die benetzenden Flüssigkeiten beider Enden gegen einander isolirt sind; es kann folglich nur das berührte Ende reducirt werden. Wurde der in

Digitized by Google

gleicher Weise vorgerichtete Draht gebogen, und die eine Hälfte in der Säure gelassen, während die andere ausgehoben war, so wurde diese durch Berühren mit Kupfer activ, die eingetauchte blieb passiv. Wurde nun aber auch der andere Theil eingetaucht, so wurden beide activ. Der Grund davon ist wieder, dafs im ersten Falle nur ein Theil, im zweiten beide als Theile der Kette zu betrachten sind.

Die ganze Reihe zum Theil sehr complicirt scheinender Phänomene, welche bei Zusammenstellung von Eisen- und anderen Drähten in getrennten Flüssigkeiten auftreten, folgt ebenfalls aus der Annahme, dafs die Passivität eine Wirkung der Oxydation ist. Der Grundversuch hierzu ist der von Schoenbein beschriebene [1]). Nachdem ein Eisendraht mit einem passiven Draht verbunden und beide in getrennte, durch Heber communicirende Gefäfse mit Salpetersäure getaucht waren, wurde statt der Heber ein Platindraht in beide Gefäfse gebracht. Der Erfolg war wie vorher; der Draht *a* (Fig. 3, Taf. I) blieb ebenfalls activ. Wurde aber der Verbindungsdraht *cd* aus einem positiveren Metall, z. B. Kupfer, gemacht, so trat Passivität ein. Dieſs war nicht anders zu erwarten, denn die schwache Eisenkette wird an den negativ-metallischen Elektroden (z. B. aus Platin) eine so starke Polarisation hervorrufen, dafs die Stromintensität zu sehr geschwächt wird, um die Oxydation einzuleiten. Bei Kupferelektroden dagegen wird, bei der geringen Polarisation, die Intensität sehr bedeutend bleiben. Bei Anwendung einer oxydablen Verbindung ist also eine viel kräftigere Oxydationswirkung am Drahte *a*, als bei negativ-metallischen, so dafs das Eisen passiv werden kann.

Hr. Schoenbein bemerkt hierzu, dafs es gut wäre die beiden Enden *c* und *d* aus verschiedenen Metallen zu fertigen. Die Wirkung dieser Veränderung ist, so ausgesprochen, nicht klar einzusehen, man mufs vielmehr sagen: die Passivität tritt am leichtesten ein, je stärker positiv *c* und je stärker negativ *d* ist, denn dann werden die elektromo-

1) Diese Annalen Bd. 40, S. 193.

Digitized by Google

torischen Kräfte der beiden Ketten sich summiren, und nur um so schnellere Oxydation an *a* hervorrufen. Wurden vier getrennte Gefäfse mit Salpètersäure angewandt, von denen das erste und zweite, und das dritte und vierte durch oxydable Bogen, das zweite und dritte durch Platindraht, und das erste und vierte durch Eisendraht verbunden sind, dessen eines eingetauchtes Ende passiv ist, so wird das andere beim Eintauchen nicht passiv. Dieser Versuch ist im Ganzen derselbe, wie der mit zwei Gefäfsen und einem Platindraht, denn die Polarisation stört hier wie dort, ohne dafs die elektro-positiven Drähte etwas nützen könnten.

Ist sowohl der Draht *pa*, als *cd* von Eisen, sind die Enden *p* und *d* durch Glühen passiv gemacht, und man taucht *pa*, dann *d* und zuletzt *c* ein, so wird *c* ebenfalls passiv, denn es entsteht eine zusammengesetzte Kette, deren Elemente aus activem und passivem Eisen in gleichem Sinne die Oxydation des activen Eisens begünstigen. Ist das Ende *d* ebenfalls activ, so ist wieder eine durch einen Eisenbogen *cd* geschlossene Kette vorhanden, d. h. eine solche, die sich wie jede andere Kette mit oxydablen Elektroden verhalten wird. Wird umgekehrt zuerst *c*, dann *d* eingetaucht, so hat sich *c* schon mit chemisch entwickeltem Wasserstoff umgeben, also positiv polarisirt, ehe die Kette geschlossen ist, so dafs die Abhängigkeit der Passivität von der Folge des Eintauchens hier ganz dieselben Gründe hat, wie in den früher besprochenen Fällen. Bei allen diesen Versuchen wird es natürlich gleichgültig seyn, ob man einen oder eine Reihe von Drahtbögen zur Verbindung der Flüssigkeiten benutzt, und ob dieselben gleichzeitig oder nach einander, aber immer in derselben Ordnung, eingelegt werden.

Hr. Schoenbein hat zu diesen Versuchen selbst eine Erklärung gegeben, bei welcher er hauptsächlich auf die Uebergangswiderstände Rücksicht genommen hat. In dem Falle nämlich, wo *d* passiv war, sollen die Widerstände in den sich kreuzenden Ketten geschwächt werden, und wenn *d* activ ist, soll der Widerstand nicht grofs genug

Digitized by Google

seyn, um den Strom unter die nöthige Stärke zu bringen. Ich mufs gestehen, dafs mir diese Schlüsse und ihre Grundlagen nicht ganz klar geworden sind, jedenfalls aber gehören sie noch einer Zeit an, in der unsere Kenntnisse von den Widerständen noch weit unklarer waren, als gegenwärtig.

Bei allen vorhergehenden Versuchen war angenommen worden, dafs der Eisendraht durch Anlaufen passiv gemacht worden war. Natürlich kann auch eine andere Methode angewandt werden, und Hr. Schoenbein hat diefs gethan, indem er das Eisen unten mit einer Hülle von Bleisuperoxyd versah [1]). Nur findet hierbei ein wesentlicher Unterschied in der Dauer der Versuche statt, weil Bleisuperoxyd noch negativer als Platin ist [2]). Bildet man also eine Kette aus Platin und Eisen, das mit Bleioxyd überzogen ist, so wird an letzterem durch reducirende Wirkung des Wasserstoffs das Superoxyd aufgelöst, um so schneller, je dünner die Schicht ist. Dafs diefs wirklich auf Kosten des Stroms geschieht, ist wohl an sich klar; auf die Frage, welche Hr. Schoenbein vorzüglich behandelt, woher dieser Strom entsteht, will ich nicht eingehen; die Annahme indefs, welche Hr. Schoenbein für nöthig hält, dafs nämlich, auch wenn der Zersetzungstendenz keine Folge geleistet wird, diese Tendenz doch die reelle Aeufserung einer Kraft ist, und dadurch wirklich einen Strom hervorruft, möchte ich mir etwas gewagt zu nennen erlauben.

Von den vorhergehenden Erscheinungen scheinbar sehr verschieden, in der That aber ihnen ganz analog, ist der von Hrn. Schoenbein angestellte Versuch, bei welchem zwei Ketten mit ihren Elektroden in zwei Gefäfse mit Salpetersäure tauchen, in jedes die positive Elektrode der einen, die negative der anderen Kette. Verbindet man beide Gefäfse durch einen Eisendraht, dessen zuerst eingetauchtes Ende passiv ist, so wird das andere beim Eintauchen

1) Diese Annalen, Bd. 41, S. 45.

2) Ebendaselbst, Bd. 43, S. 91.

Digitized by Google

ebenfalls passiv. Ist ein Strom stärker als der andere, so mufs das passive Ende mit der positiven Elektrode der stärkeren Kette in ein Gefäfs tauchen. Im Fall wo beide Ketten dieselbe Stärke haben, scheinen sie ganz überflüssig zu seyn. Die Polarisationen an den Elektroden kommen ebenfalls nicht in Betracht, da sie sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Es ist also wieder eine Kette von passivem und activem Eisen, die durch einen Drahtbogen, allerdings von etwas complicirter Gestalt, geschlossen wird. Ist aber die eine Kette stärker, so kommt nur die Differenz beider Intensitäten in Betracht, und da mufs natürlich das passive Drahtende mit der positiven Elektrode der stärkeren Kette in ein Gefäfs tauchen, weil nur unter dieser Bedingung die beiden zusammengesetzten Ketten in gleichem Sinne wirken, und eine Oxydation des Eisens hervorbringen können.

Endlich sey noch eine dieser complicirteren Wirkungen hier erwähnt [1]). Eine passive Eisengabel taucht mit beiden Enden in ein Gefäfs mit Salpetersäure und ist aufserhalb mit einem in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platindraht verbunden. Man berührt ein Ende des Eisenrahts unter der Flüssigkeit mit einem positiven Metall, so wird jenes activ, nicht aber das zweite Ende. Nimmt man nun den Platindraht fort, so wird auch das zweite Ende activ. Die Erklärung hierfür ist folgende: Jeder der beiden Eisendrähte bildet eine Kette mit Platin, woran dieses das negative Metall ist. Das Eisen wird also oxydirt und passiv. Berührt man einen Draht mit einem positiveren Metall, so wird an ihm Wasserstoff entwickelt, und er reducirt. Gegen den anderen Draht kann diese Wirkung noch nicht so merklich werden, weil die Intensität der Kette zwischen berührtem Eisen und dem berührenden Metall wohl schon merklich ist gegen die Eisenplatinkette, nicht aber die mit dem anderen Eisenende gebildete Kette, deren Widerstand unverhältnifsmäfsig viel gröfser ist. Nimmt man aber den Platindraht weg, so macht sich auch am anderen Eisen-

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 398.

Digitized by Google

ende die reducirende Wirkung der neuen Kette geltend, und es wird ebenfalls activ.

Eine der auffallendsten Passivitätserscheinungen ist die, welche Hr. Schoenbein [1]) mit dem Namen des Pulsirens bezeichnet. Wird ein Eisendraht in starker Salpetersäure passiv gemacht und dann in der Flüssigkeit mit Kupfer berührt, so wird er nicht momentan activ, sondern wechselt in immer kürzeren Intervallen zwischen Activität und Passivität. Hr. Schoenbein, der doch an einer anderen Stelle [2]) die ganze Erscheinung der Passivität in eine polar verschiedene Anziehung der Eisen- und Sauerstoffatome setzt, fürchtet doch gerade an dieser Stelle, eine verschiedene Affinität zwischen Eisen und Sauerstoff in verschiedenen Zuständen annehmen zu müssen, um das ganze Phänomen aus der Faraday'schen Hypothese erklären zu können. Dem ist durchaus nicht so. Beim Berühren mit Kupfer wird das passive Eisen als negatives Metall reducirt, also positiver. Sobald beide Metalle in einen gleichen elektromotorischen Zustand gekommen sind, hört jeder Strom zwischen ihnen auf, das Eisen wird also durch die Salpetersäure wieder dieselbe Wirkung erleiden, als ob es allein in dasselbe getaucht würde, also oxydirt werden. Diese abwechselnde Reduction und Oxydation müfste eine fortwährende, d. h., wie Hr. Schoenbein selbst sagt, das Pulsiren isochrom seyn, wenn der Zustand der Säure immer derselbe bliebe. Er bleibt es aber nicht, sondern durch das jedesmalige Activwerden des Drahts wird er mehr und mehr mit salpetriger Säure umgeben; das Activwerden mufs also immer rascher eintreten und endlich ununterbrochen fortbestehen, sobald die Säure nicht mehr im Stande ist das Eisen passiv zu machen. Dafs das Passivwerden wirklich eine Folge der Salpetersäurewirkung ist, sieht man daraus, dafs die Pulsationen von Anfang an um so schneller aufeinanderfolgen, je verdünnter die Säure ist, und dafs sie bei einer

1) Diese Annalen, Bd. 38, S. 446.

2) Ebendaselbst, Bd. 44, S. 74.

Digitized by Google

zu schwachen Säure gar nicht mehr eintreten. Hr. Mousson hat auch diese Erscheinung durch seine Hypothese zu erklären versucht, doch sollte man nach dieser glauben, dafs die Intervalle immer gröfser werden, und die Drähte endlich wieder ganz passiv werden müfsten, weil sich ja die Menge der freiwerdenden salpetrigen Säure beständig vermehrt.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zeigt ein passiver Draht ganz ähnliche Wechsel, wie sie Keir und Wetzlar, und nach ihnen Fechner [1]) beobachtet haben. Von diesen soll weiter unten die Rede seyn.

III. Fällung der Metalle durch Eisen aus ihren Lösungen.

Das Eisen, und nächst ihm diejenigen Metalle, bei welchen die bisher angeführten Erscheinungen der Passivität beobachtet werden, zeigt bedeutende Anomalien beim Fällen der Metalle aus ihren Lösungen. Der allgemein angenommene Satz: jedes Metall wird durch jedes positivere gefällt, ist nur richtig, sobald gewisse Bedingungen erfüllt sind, die aus dem ganzen Vorgange, den wir bei einer Metallfläche stattfindend denken, abgeleitet werden können. Hat nämlich die Fällung eines Metalles durch ein positiveres einmal begonnen, so ist dadurch eine einfache Kette zwischen dem fällenden und dem gefällten Metall hergestellt. An letzterem, als dem negativen Pole, wird nunmehr die Metallfällung fortgesetzt, während das freigewordene Sauerstoffatom zum esteren geht. Sind nun die Bedingungen, unter welchen ein Metall gefällt werden soll von der Art, dafs das gebildete Oxyd in statu nascente aufgelöst wird, so wird die Fällung ihren ungestörten Fortgang haben. Bleibt aber das Oxyd als solches zurück, wenn auch nur theilweise das fällende Metall überkleidend, so sind zwei Fälle möglich. Steht das gebildete Oxyd in der Spannungsreihe dem positiven Pol näher, als das zu fällende Metall, so wird auch jetzt noch die Fällung stattfinden. Ist das Oxyd sehr elektro-negativ, so wird mit dem

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 417.

Digitized by Google

Beginnen der Fällung sogleich deren Ende gegeben seyn, weil die Oberfläche des fällenden Metalls in keinem elektrischen Gegensatze weiter gegen das zu fällende steht. Dieſs auf unser Metall, das Eisen, angewandt:

Wird Eisen in eine Metalllösung gebracht, welche überschüssige Basis enthält, z. B. in eine ammoniakalische Kupferlösung, so wird sich das Eisen mit einer Oxydhaut bekleiden, welche ungelöst bleibt, weil das freiwerdende Säureatom durch Ammoniak gebunden wird. Das Eisen wird folglich passiv werden und die Metallfällung aufhören. Wird das Eisen in eine neutrale Salzlösung gebracht, so wird die Oxydation desselben um so kräftiger seyn, je negativer das zu fällende Metall ist, weil in gleichem Maafse die Intensität des gebildeten Stromes wächst. Silbersalze werden also unter sonst gleichen Umständen stärkere Passivität erzeugen, als Kupfersalze. Von den Silbersalzen erregt, wie schon Keir, und nach ihm Wetzlar gezeigt haben, das salpetersaure die stärkste Passivität. Wegen der grofsen Löslichkeit dieses Salzes (1 Theil Salz in 1 Theil kalten Wassers) befindet sich die freiwerdende Säure in einem solchen Grade der Concentration, dafs sie das gebildete Oxyd nicht zu lösen vermag, und schon selbst Passivität hervorbringen würde. Eine Verdünnung der Lösung reicht daher, nach Fechner's Beobachtung [1]), hin, um die Fällung des Silbers einzuleiten. Das schwefelsaure Silberoxyd dagegen ist sehr schwerlöslich (1 Theil in 88 Theilen kochenden Wassers), so dafs die freiwerdende Schwefelsäure sich schon in einem hohen Grade der Verdünnung befindet, und daher reducirend wirkt. Beim schwefelsauren Kupferoxyd findet diese starke Verdünnung nicht statt, denn ein Theil Kupfervitriol löst sich in 4 Theilen kalten Wassers, deshalb kann Eisen in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer, nicht aber von schwefelsaurem Silber passiv werden. In alkoholischen Lösungen bleibt Eisen ebenfalls passiv, weil die auf ihm entstandene Oxydhaut

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 409.

Digitized by Google

haut in der umgebenden Flüssigkeit unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich ist.

Ist durch die plötzliche Wirkung des Eisens auf ein stark negatives Metall, wie das Silber, eine Reduction eingetreten, auf deren Kosten sich das Eisen oxydirt hat, also negativer geworden ist als Silber, so löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf. Diese Erscheinung, welche Wetzlar schon bemerkt hat, welche aber Fechner in ausgedehnterem Maafse so beobachtete [1]), dafs ein vier- bis sechsmaliges Umspringen des elektromotorischen Zustandes des Eisenstabes stattfand, ist der oben erwähnten Pulsationserscheinung ganz analog, welche ein Eisenstab in Salpetersäure zeigt. Dafs die abwechselnde Fällung und Lösung des Silbers in der That eine Folge des veränderten elektromotorischen Zustands ist, hat Fechner durch seine schönen Versuche mittelst des Galvanometers nachgewiesen. In allen Fällen, in welchen Eisen die Lösung eines negativen Metalls nicht fällte, hatte sich sein elektromotorischer Zustand so geändert, dafs es den edlen Metallen zur Seite gestellt werden konnte. Der Grund dieser Veränderung ist, nach Fechner's [2]) Urtheil, in einer materiellen Oberflächenveränderung zu suchen. Woher diese eintritt, bleibt noch zweifelhaft. Ich glaube durch das Verfolgen der Faraday'schen Annahme auch diesen Zweifel zu beseitigen; durch die Annahme, nach welcher Martens das Eisen wohl in seinem elektromotorischen, nicht aber im materiellen Zustande verändert glaubt [3]), sind wir jedenfalls wohl um eine Hypothese, nicht aber um eine Theorie reicher geworden.

Die vorher besprochenen Versuche Schönbein's, bei welchen ein gebogener Eisendraht in zwei getrennte, durch einen anderen Draht oder einen gefüllten Heber verbundene Leitungsflüssigkeiten taucht, lassen sich in Metalllösungen mit ganz entsprechenden Resultaten anstellen [4]).

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 417.
2) A. a. O. S. 419.
3) Diese Annalen, Bd. 55, S. 437 ff., S. 612 ff.
4) Ebendaselbst, Bd. 41, S. 45.

Digitized by Google

Weitere Erklärungen für diese Erscheinungen können daher füglich unterbleiben.

Das scheinbare Mitwirken der Luftberührung bei der Metallfällung, welche Fischer beobachtet hat, schreibt er der Wirkung der Salzschicht zu [1]), welche sich an der Berührungsstelle zwischen Luft und Flüssigkeit bildet. In der That liegt wohl die ganze Wirkung in dieser Berührungsstelle. Während nämlich ein ganz in der Flüssigkeit befindlicher Eisenstab durch Oxydation passiv geworden wäre, steht es jetzt durch die, capillar am herausragenden Drahte emporsteigende Flüssigkeitsschicht mit reinem Eisen (dem äufseren Drahtende) in leitender Berührung, so dafs zwischen beiden Enden eine Kette geschlossen ist, deren negatives Element in der Flüssigkeit befindlich ist, und folglich das Metall reducirt. Die Reduction beginnt von der Berührungsstelle, denn von hier nimmt der Leitungswiderstand nach den unteren Theilen, wegen der gröfseren Entfernung, zu. Das Herausragen des Eisendrahts hat daher denselben Erfolg, als ob der eingetauchte Draht in der Flüssigkeit mit einem positiven Metalle berührt würde.

Die eine Frage, welche noch zu beantworten bleibt, ist die: warum zeigt gerade das Eisen die Passivitätserscheinungen in unverhältnifsmäfsig höherem Grade, als alle übrigen Metalle? Die Beantwortung läfst sich zum Theil durch Versuche geben, welche den von Fechner angestellten entsprechen. Taucht man ein Zink- und ein Silberstäbchen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und verbindet beide durch ein Galvanometer, so ist das Zink activ, zeigt sich aber auch positiv gegen das Silber. Eben so ist ein Zinkstab, der als positive Elektrode in einer alkalischen Lösung gedient hat, und dadurch oxydirt ist, positiv, wenn man ihn mit Kupfer zur hydro-elektrischen Kette verbindet. Der Grund, weshalb das Eisen besonders zur Passivität disponirt ist, liegt daher wohl in dem grofsen Abstande, der zwischen dem Eisen und seinem Oxyde in der elektri-

1) Diese Annalen, Bd. VI, S. 52.

Digitized by Google

schen Spannungsreihe stattfindet; und in der That, während Eisen gegen Kupfer positiv ist, verhält sich angelaufenes (erhitztes) Eisen gegen angelaufenes Kupfer negativ. Man kann also wohl sagen: Ein Metall zeigt die Passivitätserscheinungen um so stärker, je gröfser die elektromotorische Kraft zwischen ihm und seinem Oxyde ist.

V. *Ueber Salpetersäurebildung und Nitrification; von C. F. Schoenbein.*

Zu den noch sehr unvollkommen begriffenen Thatsachen der Chemie gehört die freiwillige Bildung von Salpetersäure oder von salpetersauren Salzen. Die Einen sagen: es bilde sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger Körper und Anwesenheit einer kräftigen Basis die Salpetersäure in der Weise, dafs der nascirende Stickstoff der in Zersetzung begriffenen Substanzen mit dem Sauerstoff der Luft unter dem Einflufs der prädisponirenden Verwandtschaft der Salzbasis sich chemisch verbinde. Andere behaupten: die fragliche Säure entspringe gänzlich aus den Bestandtheilen der Atmosphäre, und es sey eine Art von Capillarität gewisser poröser Körper, welche die Elemente der Salpetersäure so verdichte, dafs dieselben sich zu Salpetersäure vereinigen, falls sie mit einer kräftigen Salzbasis in Berührung stehen. Noch Andere meinen: dafs auf beiden Wegen die Nitrification zu Stande komme, und die allerneueste Ansicht, glaube ich, ist diejenige, welche die Salpetersäure aus Ammoniak entstehen läfst. Was allein als sicher gelten kann, ist die Thatsache, dafs die freiwillige Salpeterbildung noch durch keine entscheidenden Versuche in das gehörige Licht gestellt worden. Bei dem theoretischen Interesse, welches sich an dieses noch so übel verstandene chemische Phänomen knüpft, mufs es äufserst erwünscht seyn, neue Thatsachen kennen zu lernen, geeignet zu einem richtigen Ver-

Digitized by Google

ständnifs der spontanen Nitrification zu führen. Vielleicht liefern folgende Angaben einen kleinen Beitrag zur Begründung der Theorie der Salpeterbildung.

Schon vor einigen Jahren ermittelte ich die Thatsache, dafs Kalilösung, lange genug mit ozonhaltiger Luft geschüttelt, eine Flüssigkeit liefert, welche, wenn gehörig concentrirt und mit reiner Schwefelsäure etwas übersättigt, ringsum einen in sie gebrachten Eisenvitriolkrystall eine bräunliche Färbung verursacht. (Siehe mein Werkchen: »Ueber die Erzeugung des Ozons«, Seite 111 bis 112.) Diese Thatsache suchte ich aus der Annahme zu erklären, dafs sich unter den angegebenen Umständen etwas salpetersaures Kali gebildet habe. Beifügen will ich noch, dafs die gleiche Kalilösung, wenn mit Schwefelsäure übersättigt und durch Indigo merklich gebläut, bei der Erwärmung farblos wird.

Eine andere Thatsache, die hieher gehört, und mir von ziemlich grofser Wichtigkeit zu seyn scheint, besteht in Folgendem. Die sogenannte phosphatische Säure, welche man bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft erhält, hat die Eigenschaft, wenn durch Indigolösung merklich blau gefärbt, bei der Erwärmung farblos zu werden. Langsamer, d. h. im Laufe einiger Stunden, findet diese Entfärbung auch in der Kälte statt. Wird in fraglicher Säure chemisch reines, d. h. von jodsaurem Kali völlig freies Jodkalium gelöst, so färbt sie sich ziemlich rasch braungelb, eben so bläut sie in kurzer Zeit den Jodkaliumkleister ziemlich stark. Sättigt man die Säure mit Kalkhydrat, und behandelt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, so bleibt nach der Verdampfung ein Salz zurück, das alle Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks besitzt. Alle diese Reactionen kommen nun weder der phosphorichten noch der Phosphorsäure zu, und finden ihre Erklärung in der Annahme, dafs in der phosphatishcen Säure Salpetersäure anwesend sey.

Hr. von Fellenberg hat neulich in den *Archives de l'électricité* Resultate veröffentlicht, aus welchen er gleichfalls den Schlufs zieht, dafs bei der Behandlung kräftiger

Digitized by Google

Salzbasen, z. B. der Kalkmilch, mit ozonisirter Luft entweder salpetricht- oder salpetersaure Salze sich bilden. Derselbe hat auch an der phosphatischen Säure Beobachtungen gemacht, die mit den meinigen übereinstimmen. Der Lausanner Chemiker läfst es zwar unentschieden, ob die salpetrichte Säure vom Ozon verschieden oder mit demselben einerlei sey, scheint sich aber doch gegen letztere Meinung hinzuneigen. Dafs diese Ansicht völlig ungegründet ist, glaube ich genügend nachgewiesen zu haben; denn nach meinen Erfahrungen zerstört das Ozon augenblicklich die salpetrichte Säure unter Erzeugung von Salpetersäure; leuchtet der Phosphor nicht im Mindesten in atmosphärischer Luft, wenn diese auch nur geringe Mengen salpetrichtsaurer Dämpfe enthält, während die Lichtentwicklung um so lebhafter ausfällt, je stärker die Ozonatmosphäre ist, in welcher sich der Phosphor befindet. Ferner wird das blaue Lackmuspapier in der concentrirtesten Ozonatmosphäre durchaus nicht geröthet, sondern einfach gebleicht, während eine Luft, die nur Spuren von salpetrichter Säure enthält, das gleiche Papier noch merklich röthet. Dafs übrigens das Ozon mit der salpetrichten Säure nichts zu thun hat, geht unmittelbar aus der Thatsache hervor, dafs dasselbe auch bei vollkommener Abwesenheit des Stickstoffs erzeugt werden kann. Unter Mithülfe des Phosphors entbindet sich reichlich Ozon aus einem feuchten Gemeng von Sauerstoff und Kohlensäure, oder von Sauerstoff und Wasserstoff, in welchem keine nachweisbare Menge von Stickstoff enthalten ist. Ozon bildet sich am positiven Pole einer Volta'schen Säule aus schwefelsäurehaltigem Wasser, in dem keine Spur von Stickstoff oder einer dieses Element enthaltenden Materie vorhanden ist. Ozon wird endlich erzeugt beim Durchgang elektrischer Funken durch wasserhaltigen Sauerstoff, der so rein ist, als er nur immer erhalten werden kann. Wenn sich nun ein Nitrat dadurch bilden sollte, dafs man dieses Ozon gleichzeitig in Wechselwirkung setzte, z. B. mit Kalkmilch und atmosphärischer Luft, d. h. Stickstoff, so würde hieraus erhellen, dafs die unter solchen Umständen

Digitized by Google

sich erzeugende Salpetersäure zunächst dem Ozon ihre Entstehung verdankt, in sofern bloſse Luft, mit Kalkmilch behandelt, kein Nitrat hervorzubringen vermag.

Auf welche Weise soll aber das Ozon zu einer solchen Nitrification beitragen? Meine bisherigen Versuche haben zur Genüge dargethan, daſs diese Substanz ein äuſserst kräftiges Oxydationsmittel ist, so kräftig in der That, daſs selbst Jod und Silber bei gewöhnlicher Temperatur in Jodsäure und Silberhyperoxyd übergeführt werden. Ist nun der im Ozon enthaltene Sauerstoff so stark chemisch erregt, daſs er sich mit so schwierig oxydirbaren Körpern, wie mit Jod und Silber, so leicht vereinigt, so kommt es mir nicht unwahrscheinlich vor, daſs dieser gleiche Sauerstoff, unter gegebenen Umständen auch mit dem Stickstoff chemisch sich zu verbinden im Stande sey.

Nach meiner Meinung (siehe in meinem Werkchen: »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper«, die Abhandlung von Seite 77 bis 98) giebt es keine Stickstoffverbindung $=NO_5$; denn ich betrachte das erste Salpetersäurehydrat als NO_4+HO_2 und die normalen Nitrate als NO_4+RO_2. Salpetersaurer Kalk ist demnach für mich NO_4+CaO_2, und gehen wir von dieser Ansicht aus, so müſste die Bildung des Kalknitrats unter Beihülfe des Ozons auf folgende Weise erklärt werden. Der chemisch erregte Sauerstoff des letzteren verwandelt das Calciumoxyd in Superoxyd und den Stickstoff der atmosphärischen Luft in NO_4, oder dasjenige, was die heutige Chemie Untersalpetersäure nennt, welche beiden Substanzen, mit einander verbunden, das Kalknitrat ausmachen. Sollen wir die fragliche Nitrification nach der herrschenden Hypothese erklären, so sagen wir, daſs der Sauerstoff des Ozons sich einzig nur mit dem Stickstoff zu Salpetersäure vereinigt, und diese dann, mit dem Calciumoxyd zusammentretend, Kalknitrat bildet.

Die Thatsache, daſs sich bei der Einwirkung elektrischer Funken auf wasserhaltige atmosphärische Luft Salpetersäure erzeugt, hat Cavendish schon im Jahre 1785 ermittelt,

Digitized by Google

und von mir ist in neuerer Zeit gezeigt worden, dafs sich unter den erwähnten Umständen auch noch Ozon bildet. Davy hat die Beobachtung gemacht, dafs am positiven Pole einer Säule Spuren von Salpetersäure auftreten, wenn durch luft- oder stickstoffhaltiges Wasser ein Volta'scher Strom geht, und ich habe dargethan, dafs hiebei ebenfalls Ozon zum Vorschein kommt. Aus oben mitgetheilten Thatsachen erhellt nun ferner, dafs der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur auf ein feuchtes Gemeng von Sauerstoff und Stickstoff gerade so einwirkt, wie diefs die elektrischen Funken thun. Auch unter diesen Umständen bildet sich gleichzeitig Salpetersäure und Ozon.

Das gleichzeitige Auftreten beider Substanzen unter scheinbar so verschiedenartigen Umständen mufs der Vermuthung Raum geben, dafs die Bildung der einen Verbindung in irgend einem Zusammenhang mit der Entstehung der anderen stehe. Da mit Hülfe der Funkenelektricität Ozon aus feuchtem Sauerstoff erzeugt werden kann, so erhellt aus dieser Thatsache, dafs die Bildung des Ozons von derjenigen der Salpetersäure nicht bedingt ist, und es wird somit auch höchst wahrscheinlich, dafs das unter elektrischem Einfluſs in der atmosphärischen Luft entstehende Ozon ganz unabhängig von dem in ihr vorhandenen Stickstoff sich bildet. Wenn nun aber freies Ozon, mit Kalkmilch und Stickstoff in Berührung gesetzt, ein Nitrat hervorbringt, so ist es auch möglich, dafs das Ozon im Augenblicke seiner Entstehung auf vorhandenen freien Stickstoff oxydirend einwirkt und NO_4 bildet, welches dann mit weiterem Ozon oder HO_2 sich vereinigend das sogenannte Salpetersäurehydrat hervorbrächte.

Gemäfs dieser Betrachtungsweise entstände somit die beim Elektrisiren der feuchten atmosphärischen Luft, beim Elektrolysiren des stickstoffhaltigen Wassers und beim Einwirken des Phosphors auf ein wasserhaltiges Gemeng von Sauerstoff und Stickstoff auftretende Salpetersäure auf eine secundäre Weise: nämlich durch die oxydirende Wirkung, welche das unter den erwähnten Umständen entstehende

Digitized by Google

Ozon auf den anwesenden Stickstoff ausübte, wie auch in Folge der Fähigkeit des Ozons, mit der Untersalpetersäure Salpetersäurehydrat zu bilden.

Besteht nun ein solcher Zusammenhang zwischen der Bildung von Ozon und der Erzeugung von Salpetersäure, so begreifen wir auch ziemlich leicht das vorhin erwähnte gleichzeitige Auftreten beider Substanzen, und sehen wir ein, dafs da, wo Ozon gebildet wird, immer auch Salpetersäure zum Vorschein kommen muſs, falls an der Erzeugungsstelle dieses Ozons sich Stickstoff vorfindet.

Wenn, den geäufserten Ansichten zufolge, die Salpetersäure, welche beim Elektrisiren der feuchten Luft, beim Elektrolysiren des lufthaltigen Wassers und dem Einwirken des Phosphors auf ein wasserhaltiges Gemeng von Sauerstoff und Stickstoff entsteht, ihren Ursprung dem unter diesen Umständen auftretenden Ozon verdanken sollte, wie verhält es sich denn mit der Ursache der Entstehung derjenigen Salpetersäure, die sich erzeugt, wenn stickstoffhaltige Materien in Berührung mit kräftigen Salzbasen verwesen? Wiewohl bekannt, besteht die Verwesung organischer Stoffe theilweise in einem Oxydationsprocefs oder in einer langsamen Verbrennung der oxydirbaren Bestandtheile dieser Materien. Es ist nun von mir nachgewiesen worden, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, des Aetherdampfs und einiger anderen Stoffe in der atmosphärischen Luft ein höchst kräftig oxydirendes Princip auftritt, das Ozon nämlich. Da nun die Verwesung, welche organische Materien in der Luft, erleiden, recht wohl verglichen werden kann mit der langsamen Oxydation des Phosphors in der gleichen Luft, und erfahrungsgemäfs bei letzterem Vorgang sich Ozon erzeugt, so gehört es nicht zu den gewagtesten Vermuthungen, wenn wir annehmen: auch bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materien trete Ozon auf, und es sey dieses Agens, welches zunächst den Stickstoff dieser Substanzen in Salpetersäure umwandle. Wie aber Salpetersäure entsteht bei der langsamen, in der Atmosphäre erfolgenden

Digitized by Google

Verbrennung des Phosphors, in welchem Körper wir gemäfs dem jetzigen Stande der Chemie die Anwesenheit von Stickstoff nicht annehmen dürfen, so könnte es geschehen, dafs auch bei den langsamen, in atmosphärischer Luft stattfindenden Oxydationen stickstofffreier organischer Materien, Ozon und somit auch Salpetersäure oder Nitrate sich bildeten. Es scheint mir von grofser Wichtigkeit zu seyn, auf experimentellem Wege zu ermitteln, ob wirklich unter den zuletzt bezeichneten Umständen sich Salpetersäure erzeuge oder nicht. Die Entscheidung der gestellten Frage ist nicht nur wichtig für die Theorie der spontanen Nitrification, sie hat auch ihre Bedeutung in Bezug auf einen Gegenstand, der in neuester Zeit so vielfach besprochen wird. Woher zieht die Pflanzenwelt den Stickstoff, welchen wir in so vielen ihrer Gebilde antreffen? Wenn, wie behauptet wird, nur gebundener Stickstoff assimilirbar ist, sollte der Stickstoff der Nitrate nicht eben so gut, wie derjenige des Ammoniaks von den Pflanzen aufgenommen werden können? Man sieht leicht ein, dafs im bejahenden Falle der Pflanzenwelt einiger assimilirbarer Stickstoff geboten werden könnte, blofs mit Hülfe der amosphärischen Luft und stickstofffreier, in Verwesung begriffener organischer Substanzen. Ich will mich jedoch mit diesen heiklen Fragen der Wissenschaft nicht befassen, und die Beantwortung derselben Solchen überlassen, welche es weit besser als ich verstehen mit so verwickelten und schwierigen Gegenständen umzugehen, und sie in's Klare zu setzen.

Basel, den 1. October 1845.

VI. *Ueber die Oxydationsstufen des Stickstoffs; von C. F. Schoenbein.*

Zu den interessantesten Verbindungen der unorganischen Chemie gehören sicherlich diejenigen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, und, wie wohl bekannt, wird die Zahl derselben von den Einen auf vier, von Anderen auf fünf gesetzt.

Digitized by Google

Von diesen angenommenen Oxydationsstufen lassen sich drei leicht darstellen, nämlich NO, NO_2 und NO_4; was die salpetrichte Säure betrifft, so wird zwar behauptet, dafs man sie unter gegebenen Umständen erhalten könne; jeder Chemiker weifs jedoch, dafs unsere Kenntnifs über die fragliche Säure in ihrem isolirten Zustand noch sehr ungenügend ist. Die Verbindung NO_5 kann nach allgemeiner Annahme nicht für sich existiren, und bedarf zu ihrem Bestehen entweder des Wassers oder einer Salzbasis. Es giebt einen Grundsatz, von dem man in der Wissenschaft den allgemeinsten Gebrauch macht oder doch machen sollte; den Grundsatz nämlich: möglichst viele Erscheinungen durch möglichst wenige Ursachen zu erklären. Diese Regel auf die chemischen Erscheinungen anwendend, welche sich auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs beziehen, könnten wir vielleicht mit drei Verbindungen vollkommen ausreichen, und wäre es nicht nöthig das Bestehen von NO_3 und NO_5 als eigenthümliche Säuren anzunehmen.

Hinsichtlich der Salpetersäure suchte ich in meinem Schriftchen: »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper«, es wahrscheinlich zu machen, dafs ihr erstes Hydrat nicht aus $NO_5 + HO$, sondern aus $NO_4 + HO_2$ zusammengesetzt, und ein normales Nitrat nicht als $NO_5 + RO$, sondern als $NO_4 + RO_2$ zu betrachten sey. Diese Ansicht habe ich nicht nur auf die Möglichkeit der angegebenen Zusammensetzungsweise, sondern auf einige Thatsachen und Analogien zu stützen gesucht. NO_4 mit HO_2 liefert Salpetersäurehydrat, NO_4 mit PbO_2 Bleinitrat. Das Salpetersäurehydrat zerfällt in der Hitze in NO_4, HO und O, das Bleinitrat in NO_4, PbO und O. Diese Thatsachen erklären sich genügend aus der Annahme, dafs das erste Salpetersäurehydrat $NO_4 + HO_2$, das Bleinitrat $NO_4 + PbO_2$ sey. Dafs bei der Erhitzung dieser Verbindungen nicht NO_4 und HO_2 oder PbO_2, sondern NO_4, HO und O, oder PbO und O erhalten werden, beruht auf dem Umstand, dafs die bezeichneten Superoxyde bei höherer Temperatur in Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Würde sich

Digitized by Google

die Untersalpetersäure von den Superoxyden abtrennen können bei einem Wärmegrade niedriger als derjenige, bei welchem sich die letzteren zersetzen, so müfsten wir Untersalpetersäure und Superoxyd als Zersetzungserzeugnisse erhalten. In dem vorhin angeführten Werkchen habe ich ferner zu zeigen gesucht, dafs die Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure erklärt werden könne aus der Annahme: diese Körper oxydirten sich vorzugsweise auf Kosten des Sauerstoffs des mit der Untersalpetersäure verbundenen HO_2. Da nun nach meinem Dafürhalten alle Erscheinungen, welche das Salpetersäurehydrat verursacht, vollkommen begreiflich werden, wenn man dasselbe als eine Verbindung von NO_4 mit HO_2 betrachtet; da ferner NO_5 nicht, wohl aber NO_4 und HO_2 darstellbar sind; da endlich durch die Vereinigung der beiden letzten Verbindungen das Salpetersäurehydrat, durch die von NO_4 und RO_2 ein normales Nitrat entsteht, so will es mir als Ueberfluſs erscheinen, das Bestehen der Verbindung NO_5 anzunehmen.

Was die salpetrichte Säure betrifft, so könnte man dieselbe als eine Verbindung von NO_4+NO_2 ansehen [1]); denn es ist eine wohlbekannte Thatsache, dafs verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals chemische Verbindungen unter einander einzugehen vermögen. Wird doch die Untersalpetersäure selbst von Manchen als NO_5+NO_3 betrachtet. Hinsichtlich der salpetrichtsauren Salze ist es eben so gut möglich, dafs sie aus NO_2+RO_2 bestehen, als dafs sie aus NO_3+RO zusammengesetzt sind. Wenn ich mich nicht irre, lassen sich die Nitrate auch durch Zusammenbringen von NO_2 mit RO_2 erzeugen.

Wenn nun nicht die triftigsten Gründe vorliegen sollten, auf der Annahme der Existenz von NO_3 und NO_5 zu bestehen, und wenn wir alle auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs sich beziehenden chemischen Erscheinungen

1) Nach Fritsche zerfällt die salpetrichte Säure schon bei niedriger Temperatur grofsentheils in Untersalpetersäure und Stickoxyd, und bekanntlich läfst sich erstere Säure erhalten, wenn bei starker Kälte Untersalpetersäure mit Stickoxyd zusammengebracht wird.

Digitized by Google

durch die Voraussetzung erklären könnten, dafs es nur drei primitive Verbindungen des genannten Radicals mit Sauerstoff gebe, nämlich NO, NO_2 und NO_4, so sehe ich nicht ein, warum länger von einer Salpetersäure und salpetrichten Säure die Rede seyn sollte.

Ich will mir erlauben über die drei so leicht darstellbaren und stabilsten Oxydationsstufen des Stickstoffs einige Bemerkungen zu machen, und zwischen denselben eine Vergleichung anzustellen, in der Absicht, die Eigenthümlichkeiten dieser Verbindungen hervorzuheben.

Obgleich das Stickoxydul weniger Sauerstoff enthält als das Stickoxyd, so ist jenes doch nicht im Stande freien Sauerstoff aufzunehmen, und verhält sich dasselbe gegen dieses Element völlig unthätig. Und da in dem Stickoxydul oxydirbare Körper viel leichter verbrennen, als sie es im Stickoxyd thun, so erhellt hieraus, dafs der Sauerstoff in ersterer Verbindung viel lockerer gebunden oder vielmehr in einem anderen Zustand vorhanden ist, als in der zweiten. Ja es läfst sich in einer Beziehung sagen, dafs das Stickoxydul eher ein oxydirendes Agens, das Stickoxyd dagegen eine höchst oxydirbare Substanz ist. Vom letzteren ist wohl bekannt, dafs es bei niedriger wie bei höherer Temperatur augenblicklich freien Sauerstoff aufnimmt, sich in NO_4 verwandelnd; weshalb man das Stickoxyd vielleicht als die leicht oxydirbarste aller bekannten Materien ansehen darf. Schon die grofse Begierde des fraglichen Oxyds mit Sauerstoff sich zu vereinigen, deutet darauf hin, dafs der in Folge dieser Verwandtschaft von Stickoxyd aufgenommene Sauerstoff in der Untersalpetersäure ziemlich stark gebunden sey. In einer grofsen Anzahl von Fällen verhält sich diese Säure wirklich auch als eine innige Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff. Dieselbe vermag die Rothgluth auszuhalten, ohne eine Zersetzung zu erleiden; man kann die Untersalpetersäure im wasserfreien Zustand mit vielen einfachen und leicht oxydirbaren Körpern zusammenbringen, ohne dafs sie (bei gewöhnlicher Temperatur) merklich oxydirend auf dieselben einwirkte.

Digitized by Google

Es scheint, als ob bei gewöhnlicher Temperatur die Untersalpetersäure nur unter ganz eigenthümlichen Verhältnissen einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben und als Oxydationsmittel zu wirken vermag. In dieser Beziehung verdient vor allem das Verhalten des Wassers zur fraglichen Säure unsere Aufmerksamkeit. Bekanntlich können beide Körper nicht zusammen bestehen, und wird letztere bei einer gewissen Vermischungsweise beinahe gänzlich in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt. Diejenigen, welche die Untersalpetersäure als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachten, nehmen an: durch die praedisponirende Verwandtschaft des Wassers zur Salpetersäure werden zwei Theile der Untersalpetersäure bestimmt, sich auf Kosten eines dritten Theils zu Salpetersäure zu oxydiren unter Ausscheidung von Stickoxydgas. Die Chemiker, welche die Untersalpetersäure für eine Verbindung von Salpetersäure und salpetrichter Säure ansehen, lassen diese letztere durch das Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt werden, und die als fertig angenommene nebst der neugebildeten Säure mit Wasser zu Hydrat sich vereinigen.

Nach meiner Ansicht beruht die Bildung der Salpetersäure, welche unter den erwähnten Umständen stattfindet, nicht auf der Oxydation eines Theils der Untersalpetersäure, sondern auf einer Oxydation des Wassers. Drei Aequivalente Untersalpetersäure und zwei Aeq. Wassers setzen sich in zwei Aeq. Salpetersäure und ein Aeq. Stickoxyds dadurch um, dafs zwei Aeq. Wassers zwei Aeq. Sauerstoffs aus einem Aeq. Untersalpetersäure aufnehmend, in zwei Aeq. Wasserstoffsuperoxyds übergeführt werden, welche dann, mit zwei Aeq. Untersalpetersäure sich verbindend, zwei Aeq. sogenannten Salpetersäurehydrats bilden, wobei natürlich ein Aeq. Stickoxyds ausgeschieden werden mufs. $3NO_4 + 2HO = (2NO_4 + 2HO_2) + NO_2$. Dieser Betrachtungsweise zufolge ist es also die praedisponirende Verwandtschaft der Untersalpetersäure zum Wasserstoffsuperoxyd, welche die zwischen ihr und dem Wasser statt-

Digitized by Google

findende Reaction veranlafst, und die Bildung von untersalpetersaurem Wasserstoffsuperoxyd (Salpetersäurehydrat) und die Desoxydation eines Theils der Untersalpetersäure, d. h. Ausscheidung von Stickoxydgas, verursacht.

Man hat früher geglaubt, dafs beim Zusammenbringen vielen Wassers mit verhältnifsmäfsig wenig Untersalpetersäure letztere gänzlich in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfalle; jetzt nimmt man an, dafs in einem solchen Gemisch immer noch eine kleine Menge unzersetzter Untersalpetersäure oder salpetrichte Säure sich befinde, und stützt diese Annahme hauptsächlich auf folgende Thatsachen. Jodkalium wird von einem solchen Gemisch unter Jodausscheidung zerlegt, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe übergeführt und wäfsriger Schwefelwasserstoff zersetzt, welche Wirkungen bekanntlich weder dem Stickoxyd noch der verdünnten reinen Salpetersäure zukommen. Dafs die erwähnten Oxydationseffecte von der Untersalpetersäure oder salpetrichten Säure herrühren, ist blofse Vermuthung, und keineswegs der Ausdruck sicher ermittelter Thatsachen, und recht wohl möglich ist es, dafs die fraglichen Reactionen eine ganz andere als die vermuthete Ursache haben.

Man begreift in der That nicht, warum ein Theil der Untersalpetersäure oder salpetrichten Säure der zersetzenden Wirkung des Wassers soll entgehen können. Wenn z. B. von hundert Theilen der mit Wasser zusammengebrachten Untersalpetersäure neun und neunzig in Salpetersäure und Stickoxydgas umgesetzt werden, warum soll denn diese Veränderung nicht auch der hundertste Theil erleiden? Ich wüfste auf eine solche Frage keine Antwort zu geben, und deshalb vermuthe ich auch, dafs das Vorhandenseyn der Untersalpetersäure oder salpetrichten Säure in dem vorhin erwähnten Gemisch im höchsten Grade zweifelhaft ist. — Es ist bekannt, dafs man Untersalpetersäure und Wasser so vermischen kann, dafs hiebei so gut als gar kein Stickoxydgas entwickelt wird. In diesem Falle müssen die Erzeugnisse der zwischen Säure und Wasser stattfindenden Reaction etwas anders seyn, als sie es bei einer Vermischungsweise sind, bei welcher sich viel Stick-

Digitized by Google

oxydgas entbindet. Leider bietet die heutige Chemie noch keine Mittel, die uns in den Stand setzten, die Bestandtheile dieser unter verchiedenen Umständen gemachten Gemische mit Sicherheit zu erkennen. Möglicherweise können bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure eine Reihe von Verbindungen entstehen, und selbst solche, von welchen wir bis jetzt noch nicht die geringste Kenntnifs haben. Beispielshalber will ich einige Fälle erörtern, die sich auf die Reaction zwischen Wasser und Untersalpetersäure beziehen, und einige Verbindungen bezeichnen, die hiebei möglicherweise sich bilden könnten.

Denken wir uns vier Aeq. Untersalpetersäure mit zwei Aeq. Wassers in der Weise vermischt, dafs hiebei keine Entwicklung von Stickoxydgas stattfände, so dürften aus beiden Verbindungen zwei Aeq. untersalpetersauren Wasserstoffsuperoxyds (Salpetersäurehydrat) und ein Aeq. untersalpetersauren Stickoxyds (salpetrichte Säure) entstehen; denn $4NO_4+2HO$ sind $=(2NO_4+2HO_2)+(NO_4+NO_2)$. Wenn ich mich nicht täusche, so betrachten in der That auch die Chemiker ein solches Gemisch als aus Salpetersäurehydrat und sogenannter salpetrichter Säure zusammengesetzt. — Was letztere Säure betrifft, so will ich nur im Vorbeigehen bemerken, dafs man sie als eine Art von Salpetersäure ansehen kann, in welcher HO_2 durch NO_2 ersetzt ist.

Fügt man unserem Gemisch noch weiteres Wasser zu, und ebenfalls wieder so, dafs sich kein Stickoxydgas entwickelt, so ist es möglich, dafs sich zwei Aeq. Wassers auf das NO_4+NO_2 werfen, in zwei Aeq. HO_2 sich verwandelnd, welche dann mit zwei Aeq. Stickoxyds zu einer eigenthümlichen Verbindung zusammenträten. Es könnte so mit $4NO_4+4HO$ in $(2NO_4+2HO_2)$ und in $(2NO_2+2HO_2)$ sich umsetzen. Die Verbindung von NO_2+HO_2 würde nun von einer solchen Art seyn, dafs sie sowohl mit Salpetersäurehydrat, als mit jeder Menge von Wasser zusammen bestehen könnte, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Die Fähigkeit eines Gemisches von NO_4+HO_2 und NO_2+HO_2, selbst bei Anwesenheit von viel Wasser, das

Digitized by Google

Jodkalium, Kaliumeisencyanür und den Schwefelwasserstoff zu zersetzen, auch die Metalle und andere Körper leichter zu oxydiren, als dieſs die gleich stark verdünnte reine Salpetersäure (NO_4+HO_2) thut, diese Fähigkeit dürfte auf der Anwesenheit des Stickwasserstoffsuperoxyds, d. h. von NO_2+HO_2 beruhen, und nicht, wie bis jetzt angenommen worden, auf der Gegenwart von salpetrichter Säure, die mit freiem Wasser nicht zusammen bestehen kann.

Wird mit der Untersalpetersäure, anstatt des Wassers, eine Salzbasis, z. B. Baryt, zusammengebracht, so finden Vorgänge statt, ähnlich denen, welche durch das Wasser veranlaſst werden; wie also aus vier Aeq. Untersalpetersäure und vier Aeq. Wassers zwei Aeq. untersalpetersauren Wasserstoffsuperoxyds und zwei Aeq. Stickwasserstoffsuperoxyds entstehen, so liefern vier Aeq. Untersalpetersäure und vier Aeq. Baryts zwei Aeq. untersalpetersauren Baryumsuperoxyds (Barytnitrat) und zwei Aeq. Stickbaryumsuperoxyds, oder dasjenige, was die heutige Chemie salpetrichtsauren Baryt nennt.

Gemäſs den bisherigen Betrachtungen würde also die leichte Zersetzbarkeit der Untersalpetersäure nicht davon herrühren, daſs die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts nur locker an das Stickoxyd gebunden wäre, sondern diese Zersetzbarkeit würde bedingt seyn: 1) durch das Bestreben der Untersalpetersäure, mit einem normalen Superoxyd RO_2 zu sogenanntem Salpetersäurehydrat oder zu einem normalen Nitrat sich zu vereinigen; 2) durch die Fähigkeit des Stickoxyds, ebenfalls mit einem normalen Superoxyd eine chemische Verbindung einzugehen, und dasjenige zu bilden, was man Doppelsuperoxyd heiſsen könnte, und was man in der heutigen Chemie gewässerte salpetrichte Säure und ein salpetrichtsaures Salz nennt. Fassen wir nun die im voranstehenden Aufsatze entwickelten Ansichten zusammen, so gäbe es denselben gemäſs nur drei primitive oder eigentliche Oxydationsstufen des Stickstoffs, nämlich NO, NO_2 und NO_4. Das erste Salpetersäurehydrat wäre NO_4+HO_2, die wasserfreie salpetrichte Säure NO_4+NO_2, die

Digitized by Google

die normalen Nitrate würden $NO_4 + RO_2$ und die normalen Nitrite $NO_2 + RO_2$ seyn; auch gäbe es eine Verbindung aus $NO_2 + HO_2$ zusammengesetzt, welche neben dem Salpetersäurehydrat bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure, vielleicht auch bei der Reaction des Stickoxyds auf das Thénard'sche oxydirte Wasser entstände und als höchst kräftiges Oxydationsmittel sich verhielte.

Zum Schlufs bemerke ich noch ausdrücklich, dafs ich die geäufserten Ansichten dermalen noch für nichts anderes angesehen wissen will, als für das, was sie wirklich sind: für Möglichkeiten und Vermuthungen. Ich habe dieselben in der Absicht mitgetheilt, einmal um zu zeigen, dafs eine grofse Anzahl wohlbekannter und auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs sich beziehender Thatsachen auch noch von einem anderen, als demjenigen Gesichtspunkte sich betrachten lassen, von welchem die heutige Chemie dieselben ansieht, und dann auch noch, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf Erscheinungen wieder hinzulenken, welche nach meiner Ansicht bis jetzt zu wenig beachtet worden sind, und in hohem Grade verdienen Gegenstand weiterer Untersuchungen zu werden. In folgendem Aufsatze: »Ueber die Beziehungen des Ozons zur Untersalpetersäure«, will ich es versuchen einige der voranstehenden Vermuthungen durch Thatsachen zu unterstützen.

Basel, im October 1845.

VII. *Ueber die Beziehung des Ozons zur Untersalpetersäure; von C. F. Schoenbein.*

Die chemischen Wirkungen einer mit etwas Untersalpetersäure versetzten Luft sind denen einer ozonisirten Atmosphäre so sehr ähnlich, dafs mehrere Chemiker hieraus den Schlufs gezogen haben: Ozon und Untersalpetersäure seyen dieselbe Substanz.

Digitized by Google

Die beiden erwähnten Atmosphären zersetzen das Jodkalium, d. h. bläuen den Jodkaliumkleister wie auch das Guajakharz, beide führen das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid über, beide zersetzen den Schwefelwasserstoff, beide zerstören die Pflanzenfarben, beide polarisiren das Platin negativ u. s. w.

Trotz dieser und noch anderer Gleichheiten der Eigenschaften unterscheiden sich Ozon und Untersalpetersäure aber wieder so wesentlich von einander, dafs an eine Identität derselben nicht gedacht werden kann, um so weniger, als ersteres unter Umständen auftritt, unter welchen ein Bestandtheil der Untersalpetersäure gänzlich fehlt, nämlich der Stickstoff.

Es liefs mich indessen die schlagende Aehnlichkeit, welche sich zwischen dem chemischen Verhalten des Ozons und der Untersalpetersäure bemerklich macht, schon lange vermuthen, dafs beide Substanzen in einer gewissen Beziehung zu einander stehen möchten. Eine Reihe von Versuchen, in der Absicht angestellt diesen vermutheten Zusammenhang zu ermitteln, haben zu Ergebnissen geführt, welche meine früher gehegte Meinung eher bestätigen, als widerlegen. In dem Aufsatze: »Ueber die Oxydationsstufen des Stickstoffs«, habe ich es wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure, aufser dem sogenannten Salpetersäurehydrat, auch noch eine Verbindung von $NO_2 + HO_2$ sich bilde, welche ich Stickwasserstoffsuperoxyd genannt habe. Der Anwesenheit dieser Substanz in dem aus Wasser und Untersalpetersäure erhaltenen Gemisch habe ich es auch zugeschrieben, dafs letzteres das Jodkalium zersetzt, das Guajakharz bläut, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe umändert, überhaupt ein so bedeutendes Oxydationsvermögen besitzt. Es wird nun wohl nicht in Abrede zu stellen seyn, dafs Wasserdampf auf dampfförmige Untersalpetersäure gerade so einwirkt, wie flüssiges Wasser auf flüssige Untersalpetersäure, und bilden die beiden letzteren bei ihrer Reaction Salpetersäurehydrat und Stickwasserstoffsuperoxyd, so wer-

Digitized by Google

den auch dieselben Verbindungen entstehen, wenn dampfförmige Untersalpetersäure mit feuchter Luft zusammentrifft. Ist das Stickwasserstoffsuperoxyd eine etwas flüchtige oder leicht verdampfbare Materie, so folgt hieraus, dafs z. B. in einer feuchten lufthaltigen Flasche, in die man etwas untersalpetersauren Dampf treten läfst, eine Atmosphäre jenes zusammengesetzten Superoxyds sich bilden wird, welcher Atmosphäre nun eben die oben erwähnten Reactionen zugeschrieben werden müfsten. Das Wasserstoffsuperoxyd, enthalten in der Verbindung NO_2+HO_2, wäre die oxydirende Substanz, welche das Jodkalium zersetzte, das Guajakharz bläuete u. s. w. Aus verschiedenen Gründen bin ich geneigt das Ozon für HO_2, d. h. für isomer mit dem Thénard'schen oxydirten Wasser zu halten; sollte nun diese Ansicht richtig seyn, und giebt es eine Verbindung von NO_2+HO_2, so würde die feuchte, mit Untersalpetersäure versetzte Luft die erwähnten Reactionen ebenfalls einem Ozongehalt verdanken, und zwischen ihr und einer gewöhnlich ozonisirten Atmosphäre nur der Unterschied bestehen, dafs erstere etwas Stickoxyd gebunden enthielt.

Hat man den Luftgehalt einer Flasche mit Hülfe des Phosphors möglichst stark ozonisirt, und hängt man dann in derselben ein Stück kohlensaures Ammoniak so lange auf, bis ein in das Gefäfs gehaltener Streifen gerötheten Lackmuspapiers rasch gebläut wird, so besitzt unsere Atmosphäre immer noch die Eigenschaft, einen mit Jodkaliumkleister oder Guajaktinktur getränkten Papierstreifen sofort zu bläuen, Pflanzenfarben zu zerstören, gelbes Blutlaugensalz in rothes umzuwandeln; diese Atmosphäre besitzt mit einem Worte noch alle Eigenschaften, die dem Ozon zukommen. Hieraus folgt, dafs letzteres neben den Dämpfen des kohlensauren Ammoniaks unverändert bestehen kann, und ich habe ermittelt, dafs diefs auch mit reinem Ammoniakgas möglich ist. Giebt es nun eine Verbindung NO_2+HO_2, so läfst deren Zusammensetzungsweise vermuthen, dafs jene ebenfalls mit kohlensaurem Am-

Digitized by Google

moniak, wenigstens für einige Zeit, zu coexistiren vermag, da NO_2 auf das genannte Salz ohne Wirkung ist. Folgende Thatsache dürfte geeignet seyn die ausgesprochene Vermuthung zu bestätigen. Untersalpetersäure oder tiefrothe rauchende Salpetersäure wurde nach und nach mit so viel Wasser vermengt, bis das Gemisch völlig farblos geworden war. Mit dieser Flüssigkeit wurde der Boden einer geräumigen und lufthaltigen Flasche bedeckt, und hierauf in dieselbe ein ziemlich grofses Stück kohlensauren Ammoniaks aufgehangen. Hatte die Atmosphäre des Gefäfses das Vermögen erhalten, einen in sie gehaltenen Streifen gerötheten Lackmuspapiers sofort zu bläuen, so zeigte sie nichts destoweniger noch folgende Reactionen: Papierstreifen, mit Jodkaliumkleister oder Guajactinktur befeuchtet, wurden sofort blau; Papierstreifen mit Indigolösung oder Lackmustinktur getränkt, wurden nach und nach weifs, und Papierstreifen, mit einer schwachen Lösung des gelben Blutlaugensalzes getränkt, rasch gelb; ein Krystall des gleichen Salzes, in unserer Atmosphäre 24 Stunden lang aufgehangen, war mit einer dünnen Kruste des rothen Kaliumeisencyanids umgeben. Es wirkte somit die fragliche Atmosphäre gerade so, wie es gewöhnlich ozonisirte Luft gethan hätte. Aus den Umständen aber, unter welchen die erwähnten Reactionen stattfanden, geht auch hervor, dafs letztere nicht von freier Untersalpetersäure oder salpetrichter Säure herrühren konnten; denn die Dämpfe des kohlensauren Ammoniaks vermögen neben dampfförmiger Untersalpetersäure nicht zu bestehen. Es mufste also in unserer Atmosphäre ein Princip vorhanden seyn, das nach Art des Ozons wirkte, und welches, der Gegenwart des Ammoniaks ungeachtet, äufserst kräftig oxydirte. Wenn nun aber von freier Untersalpetersäure oder salpetrichter Säure nicht die Rede seyn kann, als der Ursache der erwähnten Wirkungen, und wenn letztere auch nicht dem salpetrichtsauren Ammoniak zugeschrieben werden dürfen, welche Substanz ist es denn, von welcher die beschriebenen Reactionen herrühren? Ich weifs auf diese Frage nur mit der Vermuthung

Digitized by Google

zu antworten, dafs Stickwasserstoffsuperoxyd diese oxydirende Materie sey. Da nach einiger Zeit die erwähnten Oxydationswirkungen, selbst bei sorgfältigem Verschlufs der Flaschen, schwächer werden oder aufhören, so ist es möglich, dafs $NO_2 + HO_2$ mit NH_3 entweder in sogenanntes salpetrichtsaures Ammoniumoxyd oder in 2N und 4HO sich umsetzt. Ehe ich zur Besprechung einer anderen Thatsache übergehe, will ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen, der mir in Bezug auf die vorliegende Frage einige Beachtung zu verdienen scheint. Drei oder vier Athemzüge aus einer Flasche gethan, die stark ozonisirte Luft enthält, reichen hin, um ein unangenehm schnürendes und beengendes Gefühl in der Nähe des Kehlkopfs und auf der Brust zu veranlassen. Dieses Gefühl ist aufserordentlich ähnlich demjenigen, das man empfindet, wenn wir Luft einathmen, in die einige Untersalpetersäure oder Stickoxydgas getreten. Beifügen will ich noch, dafs dieselbe Hemmung im Athmen empfunden wird, wenn man Luft einzieht, welche über dem aus Untersalpetersäure und Wasser erhaltenen Gemisch steht, und diefs ist selbst dann der Fall, wenn die fragliche Luft mit den Dämpfen des kohlensauren Ammoniaks beladen seyn sollte. In dieser ammoniakalischen Atmosphäre bemerkt man auch deutlich einen eigenthümlichen Geruch, der demjenigen des gewöhnlichen Scheidewassers gleich ist, und an den Geruch des Chlors erinnert. Vielleicht gehört derselbe dem Dampf des Stickwasserstoffsuperoxyds an, und ist es letzteres, welches, wenn eingeathmet, die vorhin erwähnte physiologische Wirkung verursacht.

Von besonderem Interesse für den in Rede stehenden Gegenstand scheint mir das Verhalten des aus Untersalpetersäure und Wasser erhaltenen Gemisches zur Auflösung des gelben Blutlaugensalzes zu seyn. Wenn es nach meinen Erfahrungen Thatsache ist, dafs Ozon das Blutlaugensalz, sey dieses im festen oder gelösten Zustand, in das rothe Cyanid überführt, und wenn wir das eben erwähnte Gemisch als eine Auflösung von untersalpetersaurem Was-

Digitized by Google

serstoffsuperoxyd (Salpetersäurehydrat) und Stickwasserstoffsuperoxyd betrachten, was müfste geschehen, falls unser Gemisch mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes zusammengebracht würde? Nehmen wir an, in dem fraglichen Gemisch wirkten ein Aequivalent Stickwasserstoffsuperoxyds und ein Aeq. Salpetersäure auf zwei Aeq. des gelben Blutlaugensalzes ein, so müfsten wir ein Aeq. Kalinitrat, ein Aeq. des rothen Cyanids, ein Aeq. Stickoxyds und zwei Aequivalente Wassers erhalten; denn $(NO_4+HO_2)+(NO_2+HO_2)+2(2KCy+FeCy)=\dddot{K}N+(3KCy+Fe_2Cy_3)+NO_2+2HO$. Füllt man eine Röhre, die an einem ihrer Enden geschlossen ist, zur Hälfte mit dem sauren Gemisch, zur Hälfte mit einer etwas verdünnten Blutlaugensalzlösung an, so findet bei der Vermischung der Flüssigkeiten eine äufserst lebhafte Gasentwicklung statt, und ist das im oberen Theile der Röhre sich ansammelnde Gas farblos. Läfst man zu demselben Sauerstoff oder atmosphärische Luft treten, so färbt es sich rothbraun; es verhält sich überhaupt das fragliche Gas wie Stickstoffoxyd. Sobald sich unser saures Gemisch mit der fast farblos erscheinenden Lösung des Blutlaugensalzes vermengt, färbt sich letztere tief gelb, und leicht kann man sich davon überzeugen, dafs diese gefärbte Flüssigkeit Kalinitrat, rothes Cyanid und keine Spur des gelben Blutlaugensalzes mehr enthält, vorausgesetzt, man habe zu der Lösung dieses Salzes eine hinreichende Menge des sauren Gemisches gefügt. Das unter diesen Umständen entbundene Stickoxydgas, wie auch die Umänderung des gelben Cyanids in das rothe rühren durchaus nicht von der Salpetersäure her, denn diese in reinem und etwas verdünntem Zustande verursacht keine der beschriebenen Erscheinungen. Die Ursache dieser Wirkungen mufs also in einer anderen Substanz gesucht werden; und da die Untersalpetersäure oder salpetrichte Säure neben freiem Wasser nicht bestehen kann, so ist es weder die eine noch die andere dieser Verbindungen, welche als die Ursache der besagten Reactionen betrachtet werden darf. Nach meiner Meinung erklären sich letztere einfach dadurch,

Digitized by Google

dafs wir in unserem Gemische eine Verbindung von $NO_2 + HO_2$ annehmen.

Meine Versuche haben gezeigt, dafs festes und gelöstes Jodkalium durch Ozon unter Ausscheidung von Jod zerlegt wird. Wird unser saures Gemisch zu einer Auflösung von Jodkalium gefügt, so entbindet sich reichlich Stickoxydgas, es wird Jod pulverförmig gefällt und Kalinitrat gebildet. Reine Salpetersäure, falls sie eben so wasserreich als unser saures Gemisch ist, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine reine Jodkaliumlösung nicht zersetzend ein; es hat somit auch die Salpetersäure des gleichen Gemisches nichts mit der beschriebenen Reaction unmittelbar zu thun. Wie mir scheint erklärt sich letztere ebenfalls am genügendsten durch die Annahme der Existenz eines Stickwasserstoffsuperoxyds, enthalten in dem so oft erwähnten sauren Gemisch. HO_2 oxydirt das Kalium des Halogensalzes, die Salpetersäure vereinigt sich mit dem Oxyd zu Kalinitrat, und NO_2 wird entbunden.

Folgende Thatsachen dürften ebenfalls zu dem in diesem Aufsatze besprochenen Gegenstand in einer nahen Beziehung stehen, und ich erwähne derselben um so eher, als sie meines Wissens noch unbekannt sind. Läfst man in eine Flasche, die destillirtes Wasser enthält, nur sehr wenig untersalpetersauren Dampf treten, so wird die damit geschüttelte Flüssigkeit die Fähigkeit nicht besitzen, den Jodkaliumkleister zu bläuen, oder die Lösungen des Jodkaliums und Kaliumeisencyanürs gelb zu färben. Fügt man aber derselben auch noch so verdünnte reine Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder irgend eine kräftige organische Säure, z. B. Citronen- oder Weinsäure, zu, so wird die besagte Flüssigkeit den Jodkaliumkleister tief bläuen und den genannten Salzlösungen eine deutlich gelbe Färbung geben. Die kleinste Menge von Zinnchlorür einem solchen Wasser zugesetzt, raubt demselben sein Vermögen, unter den erwähnten Umständen die besagten Reactionen zu veranlassen. Wird ozonisirte Luft längere Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt, so verschwindet das

Digitized by Google

riechende Princip, und erhält man eine Flüssigkeit, welche für sich allein den Jodkaliumkleister nicht bläut, dieſs aber sofort thut, wenn man derselben auch noch so verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Citronensäure u. s. w. beifügt. Es verhält sich demnach ozonisirtes Wasser gerade so, wie Wasser, dem Spuren von Untersalpetersäure beigemischt werden. Wird stark (z. B. funfzigfach) mit Wasser verdünnte chemisch reine Salpetersäure (eine solche also, die den mit chemisch reinem Jodkalium versetzten Stärkekleister nicht bläut) mit einer Reihe von Metallen, z. B. mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber, auch nur eine Minute lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so erlangt diese Säure die Eigenschaft, den Jodkaliumkleister oder die Guajaktinktur augenblicklich blau, oder eine nahezu wasserhelle Lösung des gewöhnlichen Blutlaugensalzes stark gelb zu färben, oder auch den Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Zinn macht eine Ausnahme von der Regel; denn die über diesem Metall kurz oder lang gestandene verdünnte Salpetersäure bläut nicht nur nicht im Mindesten den Jodkaliumkleister oder das Guajakharz, sondern raubt auch derjenigen Säure, die mit Hülfe eines anderen Metalls die Eigenschaft erlangt hat, die besagte Färbung zu veranlassen, dieses Vermögen wieder, falls beide Säuren im geeigneten Verhältniſs mit einander vermischt werden. Eben so wird der auf irgend eine Weise gebläute Jodkaliumkleister durch die mit Zinn in Berührung gestandene Säure wieder farblos. Aus diesen Thatsachen scheint zu erhellen, daſs bei der Einwirkung der oxydirbaren Metalle auf sehr verdünnte Salpetersäure die gleiche oxydirende Materie entsteht, welche man beim Vermischen der Untersalpetersäure mit Wasser erhält, und daſs Zinn mit der gleichen Säure eine desoxydirende Materie erzeugt, welche nichts anderes ist als salpetersaures Zinnoxydul.

Basel, im October 1845.

Digitized by Google

VIII. *Ueber einige chemische Wirkungen des Platins; von C. F. Schoenbein.*

Vor Kurzem theilte ich in diesen Annalen eine Reihe von Beobachtungen mit, welche ich am Guajakharz machte, und aus denen sich ergab, dafs nicht nur Chlor und salpetrichte Säure, sondern auch Brom, Jod, Ozon und eine Anzahl metallischer Superoxyde, z. B. diejenigen des Bleies, Mangans, jene harzige Substanz augenblicklich bläuen.

Freier Sauerstoff, sey er rein, oder, wie in der atmosphärischen Luft, mit Stickstoff gemengt, wirkt in der Dunkelheit so gut als gar nicht auf das Guajakharz ein, und eine verhältnifsmäfsig nur schwache Bläuung verursacht der gleiche Sauerstoff, selbst wenn er dem Einflufs des Sonnenlichts ausgesetzt ist.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs der Sauerstoff in einem eigenthümlich chemisch erregten Zustand sich befinden mufs, wenn dieses Element fähig seyn soll, die beschriebene Reaction im Guajakharz zu veranlassen.

Die schönen Untersuchungen Davy's, namentlich aber diejenigen Döbereiner's, haben gezeigt, dafs das Platin die Oxydation einer Anzahl von Substanzen bewerkstelligt unter Umständen, unter welchen ein solcher chemischer Vorgang ohne die Gegenwart des erwähnten Metalles nicht stattfinden würde.

Da nun die blaue Färbung des Guajakharzes höchst wahrscheinlich auf einer Oxydation desselben beruht, und diese Substanz gegen chemisch erregten Sauerstoff so äufserst empfindlich ist, so läfst sich vermuthen, dafs fein zertheiltes Platin, auf eine geeignete Weise mit Guajakharz in Berührung gesetzt, die Oxydation des letzteren gerade so verursachen werde, wie das gleiche Metall den Wasserstoff, Aether und Weingeist zur Sauerstoffaufnahme bestimmt. Folgende Thatsachen werden zeigen, dafs eine

Digitized by Google

solche Vermuthung als vollkommen begründet sich erwiesen hat.

Legt man frisch bereiteten Platinschwamm auf ein Stück Filtrirpapier, das eben mit Guajaktinktur getränkt worden, so werden in kurzer Zeit, da wo Metalltheilchen das besagte Papier berühren, stark blaue Flecken erscheinen. Meine Versuche haben ferner gezeigt, dafs diese Bläuung um so rascher erfolgt, je feiner zertheilt das Metall ist. Platinmohr wirkt deshalb kräftiger, als Platinschwamm.

Aus den gemachten Angaben erhellt, dafs Platinschwamm oder Platinmohr auf das Guajakharz gerade so einwirkt, wie diefs die sogenannten einfachen Salzbildner, das Ozon, die Hyperoxyde des Bleies, Mangans u. s. w., thun. Auch ergiebt sich aus der angeführten Thatsache, dafs die erwähnte Bläuung unseres Harzes zu derjenigen Reihe von Erscheinungen gerechnet werden darf, in welche z. B. die durch Platin verursachte Verbrennung des Wasserstoffs und die langsame Oxydation des Aethers und Weingeists gehören.

In der oben angeführten Abhandlung habe ich auf den Umstand aufmerksam gemacht, dafs alle diejenigen Substanzen, welche das Guajakharz bläuen, auch die Eigenschaft besitzen, das Jodkalium unter Jodausscheidung zu zerlegen, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe überzuführen, und ich füge hier noch bei, den Schwefel- und Jodwasserstoff zu zersetzen, die schweflichte Säure in Schwefelsäure zu verwandeln und die Pflanzenfarben zu zerstören; wie aus Folgendem sich ergeben wird, besitzt auch das zertheilte Platin die erwähnten Eigenschaften.

Legt man auf Filtrirpapier, das eben mit destillirtem Wasser getränkt worden, einen kleinen Krystall reinen Jodkaliums, und bringt man mit letzterem frisch bereiteten Platinmohr oder auch Platinschwamm in Berührung, so erscheint bald an dieser Stelle ein bräunlichrother Flecken. Diese Färbung des Papiers rührt indessen nicht, wie man vielleicht glauben möchte, von freiem Jod her, sondern hat (höchst wahrscheinlich) ihre Ursache im Kaliumplatinjodid, wie aus folgenden Thatsachen erhellen wird. Bringt man

Digitized by Google

bei gewöhnlicher Temperatur Platinmohr oder Platinschwamm mit einer Lösung reinen Jodkaliums zusammen, so nimmt dieselbe ziemlich rasch eine lichte amethystrothe Färbung an, welche bei der Erhitzung der Flüssigkeit für die Dauer verschwindet. Vom Kaliumplatinjodid wissen wir, dafs es sich in Wasser mit rother Farbe löst, und dafs letztere in der Hitze ebenfalls verschwindet. Die eben beschriebene Reaction besteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach in Folgendem: Der am Platin haftende chemisch erregte Sauerstoff zersetzt Jodkalium unter Bildung eines Superoxyduls und Ausscheidung von Jod. Letzteres, im Augenblick seiner Abtrennung vom Kalium, vereinigt sich mit Platin zu Platinjodid, welches seinerseits mit Jodkalium zusammentritt, um das mit rother Farbe in Wasser sich lösende Platinsalz zu bilden.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, dafs Jodkaliumlösung, mit Platinmohr behandelt, die Eigenschaft besitzt, bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Stärkekleister zu bläuen. Diese Reaction ist völlig übereinstimmend mit derjenigen, welche Jodkaliumlösung zeigt, auf die man Ozon oder Bleihyperoxyd hat einwirken lassen, und scheint ihren Grund in einem eigenthümlichen Kaliumhyperoxyd, zum Theil vielleicht auch in jodsaurem Kali zu haben, welche sich bei der Einwirkung des Platinmohrs auf Jodkalium bilden.

Läfst man einige Tropfen einer schwachen, d. h. farblosen Auflösung des gelben Blutlaugensalzes auf Platinmohr oder Platinschwamm fallen, so nimmt dieselbe eine merklich gelbe Färbung an, welche bei der Erwärmung noch etwas schneller einzutreten scheint. Die so behandelte Blutlauge liefert mit oxydfreiem schwefelsauren Eisenoxydul einen schon merklich gebläuten Niederschlag. Aus diesen Thatsachen dürfte wohl der Schlufs gezogen werden, dafs fein zertheiltes Platin das Vermögen besitzt, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe überzuführen.

Schon vor einigen Jahren habe ich in Erdmann's Journal zu zeigen gesucht, dafs das Platin seine Zündkraft in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre deshalb verliert, weil

Digitized by Google

sich auf demselben Schwefel absetzt, vielleicht auch einige Schwefelsäure sich bildet. Wenn dem so ist, so würde hieraus folgen, dafs das Platin den Schwefelwasserstoff zu zersetzen vermag.

Führt man in vollkommen farblose Jodwasserstoffsäure Platinmohr ein, so färbt sich jene sofort gelblich, was auf eine Zerlegung der Säure, d. h. auf Jodausscheidung schliefsen läfst.

Mehrere Chemiker haben die Beobachtung gemacht, dafs schweflichte Säure und (feuchter) Sauerstoff, in Berührung mit zertheiltem Platin gebracht, zu Schwefelsäurehydrat sich vereinigen, und es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs Platinmohr, zu wäfsriger schweflichter Säure gefügt, in letzterer ebenfalls etwas Schwefelsäure bildet.

Wird ein feuchter und mit Indigolösung merklich stark gebläuter Papierstreifen in innige Berührung mit Platinmohr oder mit Platinschwamm gesetzt, so erscheint ein solcher Streifen schon nach 24 bis 36 Stunden völlig weifs an den mit dem Metalle in Berührung gestandenen Stellen. Diese Thatsache beweist, dafs zertheiltes Platin organische Farbstoffe zu zerstören vermag und als ein wahres Bleichpulver sich verhält. Ehe ich zu weiteren Betrachtungen fortschreite, mufs ich eines Umstandes gedenken, der mir einiger Aufmerksamkeit nicht ganz unwerth zu seyn scheint. Es ist schon zu wiederholtenmalen die Thatsache als merkwürdig hervorgehoben worden, dafs in manchen Fällen das Platin eine chemische Wirkung zeigt, ähnlich derjenigen, welche die Elektricität äufsert. So vermögen z. B. beide bei gewöhnlicher Temperatur schon die chemische Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu bewerkstelligen u. s. w. Da nun bekanntermafsen Salpetersäure sich erzeugt, wenn elektrische Funken durch feuchte atmosphärische Luft schlagen, so erschien es mir in dem Bereich der Möglichkeit zu liegen, dafs auch zertheiltes Platin in der gleichen Luft Spuren der genannten Säure hervorbringe.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, brachte ich ein Stückchen feuchten blauen Lackmuspapiers in innige

Digitized by Google

Berührung mit frisch bereitetem Platinschwamm oder Platinmohr. In einigen Fällen erschien besagtes Papier nach 24 Stunden da, wo es mit dem Metalle in Berührung gestanden, entweder ausgebleicht oder schwach röthlich gefärbt; ich mufs jedoch beifügen, dafs in der Mehrheit von Versuchen ich letztere Reaction, d. h. die Röthung des Lackmuspapiers, nicht bemerken konnte. Worin die Verschiedenheit dieser Resultate ihren Grund hatte, weifs ich nicht anzugeben. Sollte die erwähnte Röthung etwa veranlafst worden seyn durch Spuren von Salpetersäure, die sich unter dem Einflufs des Platins aus feuchter Luft gebildet hatten? Ich wage nicht, irgend eine Antwort auf diese Frage zu geben; würde sich aber wirklich unter den angegebenen Umständen etwas Salpetersäure erzeugen, so dürfte es so schwierig nicht seyn, eine derartige Thatsache zu begreifen. In welchem Zustand auch der am Platin haftende Sauerstoff sich befinden mag, so viel steht jedenfalls fest, dafs derselbe stark chemisch erregt und deshalb befähigt ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Stoffen zu oxydiren, mit denen gewöhnlicher Sauerstoff unter den gleichen Umständen ohne die Anwesenheit des genannten Metalls sich nicht vereinigen konnte. Wenn nun der das Platin umgebende Sauerstoff bei Gegenwart von Stickstoff und Wasser Spuren von Salpetersäure bildete, so würde nach meinem Dafürhalten in einer solchen Thatsache nichts Auffallendes liegen, und diese Salpetersäurebildung im Grunde ganz dieselbe Erscheinung seyn, welche wir in der durch Platin bewerkstelligten Oxydation des Wasserstoffs, des Aethers und des Weingeists haben. Der durch das genannte Metall chemisch erregte Sauerstoff wirft sich in dem einen Falle auf Wasserstoff, während er im anderen Falle den Stickstoff oxydirt, um Wasser oder Salpetersäure zu bilden. Wie dieſs oben schon angedeutet worden, betrachte ich es nur als eine Möglichkeit, und durchaus noch nicht als eine Thatsache, dafs zertheiltes Platin aus feuchter Luft Salpetersäure erzeuge.

Da das Volta'sche Verhalten der Körper in einer so

Digitized by Google

innigen Beziehung zu ihrer chemischen Beschaffenheit steht, dafs von dem Einen auf das Andere geschlossen werden kann, so verdient folgende Thatsache unsere Beachtung.

Chlor, Brom, Jod, Ozon und eine Reihe metallischer Superoxyde besitzen ein bedeutendes elektromotorisches Vermögen, welches von einer solchen Art ist, dafs sich diese Substanzen als sogenannte elektro-negative Körper verhalten; woher es eben kommt, dafs ein Metallstreifen, mit einer der genannten Materien behaftet, negativ ist gegen einen reinen Streifen des gleichen Metalls. Taucht man z. B. ein Platinstück in eine Chlor- oder Ozonatmosphäre ein, oder behaftet man das Metall mit Bleihyperoxyd und combinirt es Volta'sch mit einem gewöhnlichen Platinstreifen, so erhält man schon beim Eintauchen dieses Elements in reines Wasser einen merklich starken Strom, der vom gewöhnlichen Metalle zu dem mit Chlor, Ozon oder Bleihyperoxyd behafteten Metallstücke geht.

Auf eine ähnliche Weise, wie diefs die Versuche de la Rive's und Anderer gezeigt haben, verhält sich ein mit Platinmohr oder Platinschwamm überzogenes Platinblech gegen einen gewöhnlichen Streifen des gleichen Metalls. Hieraus erhellt, dafs das fein zertheilte und einige Zeit in der Luft gelegene Platin nicht nur in chemischer, sondern auch in Volta'scher Hinsicht eine grofse Uebereinstimmung mit den einfachen Salzbildnern, dem Ozon und einer Anzahl metallischer Hyperoxyde zeigt.

Nach Darlegung dieser Thatsachen wollen wir fragen, in welcher Weise das Platin einen chemisch erregenden Einfluſs auf den Sauerstoff ausübe? Diese Frage hat bekanntlich schon längst die Chemiker beschäftigt, und ist in verschiedenem Sinne beantwortet worden. Die Einen schreiben dem Platin das Vermögen zu, den Sauerstoff stark um sich zu verdichten und seiner Gasform zu berauben, und halten dafür, dafs eben dieser verdichtete Zustand des Sauerstoffs es sey, welcher die Verbrennung des Wasserstoffs und anderer Oxydationen bedinge (Faraday und Döbereiner). Andere nehmen an, dafs der Sauerstoff schon bei

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur eine chemische Verbindung mit dem Platin eingehe, und das Oxyd dieses Metalls die in Rede stehenden Oxydationen veranlassen (de la Rive und Gmelin). Berzelius ist der Ansicht, dafs die fraglichen Oxydationen katalytische Erscheinungen seyen, d. h. verursacht würden durch eine eigenthümliche, dem Platin innewohnende Thätigkeit, deren Wirkung in einer Steigerung der chemischen Anziehungskräfte des Sauerstoffs bestehe. Es ist meine Absicht nicht, hier in eine umständliche Würdigung besagter Ansichten einzutreten, ich will mir nur einige allgemeine Bemerkungen über diesen so interessanten Gegenstand erlauben.

Da die gewöhnlichen Oxyde des Platins in der Kälte auf den freien Wasserstoff keine Wirkung ausüben, auch die Oberfläche von Platinblech oder Platindraht, die schon bei mäfsiger Temperatur die Verbrennung des Wasserstoffs oder Aetherdampfs einleiten, noch vollkommen metallisch glänzt, und die dünnste Hülle eines Oxyds den Glanz des Blechs oder Drahts vermindern oder aufheben würde, das Platin überdiefs ein schwierig oxydirbarer Körper ist, so halte ich dafür, dafs dieses Metall mit freiem Sauerstoff chemisch sich nicht vereinigt, und hat es den Anschein, als ob letzterer, gemäfs den Ansichten von Faraday und Döbereiner, nur auf eine mechanische Weise am Metalle hafte, und wirklich der verdichtete Zustand dieses Sauerstoffs es sey, der die Verbrennung des Wasserstoffs u. s. w. verursacht.

Wie genügend nun aber auch diese Ansicht erscheinen mag, so könnte möglicherweise die Wirksamkeit des Platins doch noch einen anderen, als den bezeichneten Grund haben.

Vom Phosphor wissen wir jetzt, dafs er das Vermögen besitzt, in Berührung mit feuchter atmosphärischer Luft die Bildung einer höchst kräftig oxydirenden Materie zu veranlassen, welche, wie diefs anderwärts gezeigt worden, höchst wahrscheinlich eine eigenthümliche Verbindung des Wassers mit dem Sauerstoff ist, und schon bei gewöhnlicher Tem-

Digitized by Google

peratur eine grofse Anzahl von Substanzen oxydirt. Wenn nun aber der Phosphor die Bildung einer solchen Substanz verursachen kann, so dürfte es keine Unmöglichkeit seyn, dafs auch noch andere Körper, z. B. also das Platin, eine ähnliche Fähigkeit besitzen. Es erscheint, mit anderen Worten, nicht als unmöglich, dafs das genannte Metall im Stande ist, aus Wasser und Sauerstoff eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs hervorzubringen, und dafs es dieses Hyperoxyd wäre, welches, an dem Platin haftend, alle die Oxydationswirkungen verursacht, von denen weiter oben die Rede gewesen.

Vergleichen wir die Eigenschaften des zertheilten Platins mit denen des Ozons, so finden wir, dafs zwischen denselben eine grofse Uebereinstimmung sich zeigt, und der Uebersicht halber will ich sie hier noch einmal zusammenstellen:

1) Beide Substanzen besitzen ein negatives elektromotorisches Vermögen.
2) Beide zerstören die Pflanzenfarben.
3) Beide bläuen das Guajakharz.
4) Beide zersetzen das Jodkalium.
5) Beide wandeln das gelbe Blutlaugensalz in das rothe um.
6) Beide führen die schweflichte Säure in Schwefelsäurehydrat über.
7) Beide zersetzen die Oxal- und Ameisensäure.
8) Beide wirken in ähnlicher Weise auf Weingeist und Aether ein.

Wie grofs nun auch die Aehnlichkeit ist, die zwischen den Eigenschaften beider erwähnten Substanzen besteht, so folgt hieraus doch noch nicht, dafs das zertheilte Platin sein Oxydationsvermögen einer Ozon-, d. h. Wasserstoffsuperoxydhülle verdankt, gebildet in Folge einer vom Metall gegen Sauerstoff und Wasser ausgeübten katalytischen Thätigkeit. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, vermittelst Platinmohrs aus feuchtem Sauerstoffgas oder feuchter Luft eine Atmosphäre zu erhalten, die den eigenthümlich elektrischen Geruch, das Bleichvermögen oder die anderen

Digitized by Google

ren oxydirenden Eigenschaften besäfse, welche dem Ozon angehören. Man möchte aber geneigt seyn zu glauben, dafs bei der Flüchtigkeit des letztgenannten Körpers derselbe auch in die Umgebung sich verbreiten würde, sobald er um das Platin sich gebildet. Oder sollte etwa das Ozon am Platin zurückgehalten werden, wie man sich den Sauerstoff um dieses Metall verdichtet denkt? Wäre der Sauerstoff eine riechende Gasart, so ist klar, dafs das vom Platin verdichtete Gas unseren Geruchssinn nicht mehr erregen könnte, und ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff geruchlos werden müfste, wenn man letztern durch Platinmohr gänzlich verschlucken liefse. Eine weitere Einwendung gegen die Vermuthung: es möchte die chemische Wirksamkeit des zertheilten Platins von einer Wasserstoffsuperoxydhülle herrühren, könnte aus dem bekannten Verhalten dieses Metalls gegen Thénard's oxydirtes Wasser hergenommen werden. Da aber das Ozon aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls eine Verbindung von Wasser und Sauerstoff ist, sich aber doch vom gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyd durch einige wesentliche Eigenschaften unterscheidet, wie z. B. durch seinen eigenthümlichen Geruch, seine Unauflöslichkeit in Wasser, und die Fähigkeit, Silber und dessen basisches Oxyd zu Silberhyperoxyd zu oxydiren, so dürfte es auch nicht unmöglich seyn, dafs das Ozon in Berührung mit Platin unzersetzt bliebe.

Mir ist nicht bekannt, dafs zertheiltes Platin mit trocknem Sauerstoff in Berührung gesetzt und ermittelt worden wäre, ob letzterer eben so leicht als feuchter Sauerstoff vom Platinmohr verschluckt wird. Auch weifs ich nicht, ob zertheiltes Platin, in trocknem Sauerstoff oder trockner Luft gelegen, ganz so sich verhält wie Platinmohr, der mit den gleichen, aber feuchten Gasen in Berührung gestanden. Würde das Oxydationsvermögen des Platins auf einer Wasserstoffsuperoxydhülle beruhen, so folgte hieraus, dafs der wasserfreie Platinmohr in absolut trocknem Sauerstoff oder trockner Luft keine oxydirenden Eigenschaften erlangen könnte.

Digitized by Google

Gesetzt aber auch, Platinmohr, mit sogenanntem trocknem Sauerstoff in Berührung gebracht, besäfse dennoch ein Oxydationsvermögen, so wäre es doch noch gedenkbar, dafs letzteres von Wasserstoffsuperoxyd herrührte. Da nach den Erfahrungen de la Rive's und Marignac's Sauerstoff, aus geschmolzenem chlorsaurem Kali erhalten, mit Hülfe elektrischer Funken immer noch deutliche Spuren von Ozon liefert, letzteres aber höchst wahrscheinlich eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs ist, so scheint aus der angeführten Thatsache zu erhellen, dafs besagter Sauerstoff immer noch Spuren von Wasserdampf enthalte, und es höchst schwierig sey, ein völlig trocknes Gas zu erhalten. Die Wasserhaltigkeit des für trocken gehaltenen Sauerstoffs vorausgesetzt, liefs es sich leicht begreifen, wie Platinmohr oder Platinschwamm, in trockenes Knallgas gebracht, dieses immer noch zu entzünden vermöchte. Die kleinsten Spuren des eigenthümlichen Wasserstoffsuperoxyds, am Platin haftend, und durch dieses Metall aus Wasserdampf und Sauerstoff gebildet, wären hinreichend, etwas freien Wasserstoff zu oxydiren; in Folge dieses chemischen Vorgangs entbände sich so viel Wärme, dafs durch dieselbe ein benachbartes Wasserstofftheilchen zur Verbrennung bestimmt würde; die hiedurch entbundene Wärme verursachte die Oxydation eines weiteren Antheils von Wasserstoff, und so ginge diefs fort, bis alles Knallgas verbrannt wäre. Es würde somit die kleine, am Platin haftende Menge Wasserstoffsuperoxyds gerade so wirken, wie ein elektrisches oder gewöhnliches Feuerfünkchen, die bekanntlich auch im Stande sind, die gröfsten Volumina Knallgases zur Verbrennung anzufachen.

Da die Elektricität hinsichtlich des letztgenannten Gasgemenges eben so wirkt wie Platin; da erfahrungsgemäfs Ozon zum Vorschein kommt, wenn elektrische Funken durch feuchten Sauerstoff schlagen, und da aus den oben erwähnten Thatsachen erhellt, dafs die chemischen Wirkungen des zertheilten Platins denen des Ozons höchst ähnlich oder eigentlich gleich sind, so wäre es möglich, dafs in dem an-

Digitized by Google

geführten Falle (beim Verbrennen des Knallgases) Elektricität und Platin deshalb ähnlich wirkten, weil beide das Vermögen besäfsen, unter gegebenen Umständen die so kräftig und schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirende Substanz, das Ozon, zu erzeugen. Würde die Sache sich so verhalten, so dürfte man nicht annehmen, dafs die Elektricität auf eine unmittelbare Weise aus Knallgas Wasser bildete; die Oxydation des Wasserstoffs würde bewerkstelligt werden durch die Vermittlung des Ozons, welches unter elektrischem Einfluſs aus Sauerstoff und Wasser sich bildete, und im Augenblick seiner Entstehung oxydirend auf freien Wasserstoff einwirkte in der gleichen Weise, wie das elektrische Ozon das Kalium des Jodkaliums und des gelben Blutlaugensalzes oxydirt, die Pflanzenfarben zerstört, das Guajakharz bläut u. s. w. Wenn es eine durch die Erfahrung ermittelte Thatsache ist, dafs die zuletzt angeführten Oxydationswirkungen, bewerkstelligt durch den elektrischen Büschel, vom Ozon herrühren, und nicht als directe Effecte der Elektricität angesehen werden dürfen, so mufs es eher wahrscheinlich als das Gegentheil erscheinen, dafs auch die Oxydation des Wasserstoffs im Knallgase auf eine ähnliche Weise eingeleitet werde.

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, so scheint mir der besprochene Gegenstand interessant genug und auch noch so dunkel zu seyn, dafs es die Chemiker ihrer Mühe werth erachten dürften, weitere Versuche in der Absicht anzustellen, Licht auf die immer noch so unvollkommen verstandene chemische Wirksamkeit des Platins und der Funkenelektricität zu werfen. Es verdient der fragliche Gegenstand, nach meinem Dafürhalten, um so eher unsere Aufmerksamkeit, als derselbe in einer so nahen Beziehung zu derjenigen Reihe chemischer Erscheinungen steht, welche man katalytische oder Contactswirkungen genannt hat, und welche zu den räthselhaftesten der ganzen Chemie gehören.

Basel, im November 1845.

Digitized by Google

IX. *Elektrische Funken allein durch erdmagnetische Inductionsströme hervorgebracht.*

Bisher vermochte Hr. Palmieri nur dann durch erdmagnetische Inductionsströme elektrische Funken zu erzeugen, wenn er sich der Mithülfe von weichem Eisen bediente (Ann. Bd. 59, S. 641). Vor einiger Zeit ist es ihm jedoch gelungen auch dieses Hülfsmittel entbehrlich zu machen, und zwar auf folgende Weise.

Ein mit Seide besponnener Kupferdraht von $1^{mm},5$ Dicke macht 200 Windungen um einen Holzrahmen von der Gestalt einer Ellipse, deren Axen $1^{m},2$ und $0^{m},9$ betragen. Dieser Rahmen wird so aufgestellt, dafs die grofse Axe, um welche man ihn rotiren läfst, winkelrecht stehe auf dem magnetischen Meridian.

Schon 120 Drahtwindungen reichen hin zum Funken. Ein bedeutend dickerer Draht liefert einen glänzenderen Funken, sobald man ihm zugleich eine gröfsere Länge giebt. Wenn man dünne Drähte anwendet, mufs man sie um Röhren von weichem Eisen wickeln; sind aber die Drähte dick, so ist es besser aus ihnen ein Gewinde von grofsem Durchmesser zu machen, und das Eisen fortzulassen.

Für physikalische Kabinette läfst sich mittelst zwei bis drei eisernen Röhren, um die man einen Hupferdraht von 0,5 bis 0,75 Millimeter Dicke wickelt, ein Apparat verfertigen, der vollkommen hinreicht, die Haupterscheinungen der erdmagnetischen Induction zu zeigen. (*Archives de l'électr. T. V, p.* 190.)

Digitized by Google

X. *Ueber die schwefligsauren Salze;* *von Carl Rammelsberg.*

Seitdem Fourcroy und Vauquelin ihre Versuche und Beobachtungen über die schwefligsauren Salze bekannt gemacht haben, sind dieselben von den Chemikern wenig studirt worden. In neuester Zeit beschäftigten sich Fordos und Gélis mit der Wirkung, welche die schweflige Säure auf einige Metalle ausübt, und untersuchten hierbei die Salze des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Zinkoxyds und Kadmiumoxyds [1]).

Mit einer Arbeit über diese Klasse von Salzen beschäftigt, die zum Theil als Revision der älteren Versuche dienen sollte, fand ich, dafs dieser Gegenstand von J. S. Muspratt im Laboratorium zu Giefsen gleichzeitig bearbeitet worden ist. Die darüber erschienene Abhandlung [2]) enthält mehrere neue Thatsachen, ist aber nicht geeignet, eine anderweitige Bearbeitung des Gegenstandes unnütz zu machen, wie sich im Verlauf der nachfolgenden Mittheilungen ergeben wird.

Schwefligsaures Kali.

Das *neutrale* Salz habe ich nicht näher untersucht, da es wegen grofser Löslichkeit nur schwierig krystallisirt. Eine gesättigte heifse Auflösung setzt beim Erkalten nichts ab, im Gegentheil trüben sich kalte Auflösungen beim Erhitzen, und lassen einen Theil des Salzes fallen, der beim Abkühlen wieder verschwindet. Muspratt erhielt es in Krystallen mit 2 At. Wasser verbunden. Seine Reaction und sein Verhalten in der Hitze sind hinlänglich bekannt.

1) *Ann. chim. phys., III, Sér. VIII, p.* 349; auch Erdmann's und Marchand's Journal für pract. Chemie, Bd. 31, S. 402.

2) Liebig's und Wöhler's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. I, S. 259.

Digitized by Google

Saures schwefligsaures Kali erhält man jedesmal, wenn man in eine warme Auflösung von kohlensaurem Kali so lange schweflige Säure leitet, bis die Flüssigkeit einen Ueberschufs davon enthält. Beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol schlägt es sich in krystallinischer Form nieder.

Dieses Salz verliert beständig einen Theil seiner Säure, und verwandelt sich an der Luft nach längerer Zeit in neutrales schwefelsaures Kali. Beim Abdampfen seiner Auflösung erhält man, indem gleichfalls ein Theil der Säure fortgeht, ein Gemenge von saurem und neutralem Salz, und nach länger fortgesetztem Kochen bleibt nur das letztere zurück.

Bei der Analyse wurde das Kali durch Abdampfen mit Schwefelsäure, und die schweflige Säure durch Schmelzen des Salzes mit Salpeter und kohlensaurem Natron bestimmt. So fanden sich:

			Rechnung.
Kali	39,24	1 At.	39,20
Schweflige Säure	52,60	2 -	53,32
Wasser		1 -	7,48
			100.

Es ist also $\dot{K}\ddot{S}^2 + \dot{H}$, wie auch Muspratt gefunden hat.

Schwefligsaures Natron.

Neutrales schwefligsaures Natron erhält man leicht, wenn man zu einer warmen, mit schwefliger Säure gesättigten Natronauflösung noch eben so viel kohlensaures Natron setzt, als man angewendet hatte. Beim Erkalten krystallisirt es sehr gut; allein die Form der Krystalle ist durch Messung nicht gut zu bestimmen, weil sie an der Luft durch Oxydation und Wasserverlust trübe und matt werden. Wahrscheinlich gehören sie zum 2- und 1gliedrigen System. In Wasser sind sie leicht auflöslich, und die Auflösung, welche alkalisch reagirt, zeigt beim Erhitzen dieselbe Erscheinung, wie das Kalisalz, d. h. es scheidet sich bei hinreichender Concentration Salz (wahrscheinlich wasserfreies) ab, welches beim Erkalten wiederum verschwindet. In wäfsri-

Digitized by Google

gem Alkohol lösen sie sich nur unbedeutend auf. Beim Erhitzen bis 150° verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt, indem sie weifs und undurchsichtig werden, aber nicht schmelzen. In höherer Temperatur schmilzt das Salz, ohne dafs etwas fortgeht, zu einer gelbrothen Masse, aus welcher Alkohol Schwefelnatrium auszieht, während schwefelsaures Natron zurückbleibt. Ein analytischer Versuch dieser Art zeigte, dafs der Rückstand 1 At. Schwefelnatrium gegen 3 At. schwefelsaures Natron enthielt.

Die Analyse No. 1 wurde von mir mit einer durch Pressen zwischen Papier getrockneten Portion zerriebener Krystalle angestellt. Analyse No. 2 führte Hr. Schlieper in meinem Laboratorio mit einem Salze aus, welches zu einer anderen Zeit dargestellt war.

	1.	2.		Rechnung.
Natron	24,67	23,50	1 At.	24,75
Schweflige Säure	26,20	27,40	1 -	25,40
Wasser			7 -	49,85
				100.

Es ist also $\dot{Na}\ddot{S}+7\dot{H}$.

Muspratt erhielt es mit 10 At. Wasser, welche 58,69 Proc. ausmachen. Dieses Hydrat schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser.

Saures schwefligsaures Natron, auf die oben angegebene Art gebildet, krystallisirt aus der warmen, freie Säure enthaltenden Auflösung in kleinen glänzenden Prismen. Gleich dem Kalisalz riecht es immer nach schwefliger Säure, und seine Auflösung reagirt sauer. An der Luft verwittern die Krystalle sehr bald, indem sie sich in schwefelsaures Natron verwandeln.

1,976 Grm., mit Schwefelsäure abgedampft und mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, gaben 1,435 neutrales schwefelsaures Natron = 0,6288 Natron.

3,63 Grm., mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben durch Fällung mit Chlorbaryum 8,345 schwefelsauren Baryt, entsprechend 2,29603 schwefliger Säure.

Digitized by Google

In 100 Theilen also:

			Rechnung.
Natron	31,82	2 At.	31,29
Schweflige Säure	63,25	4 -	64,21
Wasser		1 -	4,50
			100.

Danach ist dieses Salz $2\dot{N}a\ddot{S}^2 + \dot{H}$.

Muspratt erhielt Krystalle mit dem doppelten Wassergehalt (=8,62 Proc.).

Schwefligsaurer Baryt.

Ich führe hier nur, da das Uebrige hinreichend bekannt ist, sein Verhalten in der Hitze an.

Beim Ausschlufs der Luft erhitzt, giebt das Salz nur Spuren von Wasser und Schwefel. Der gelbliche Rückstand enthält, wenn die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert wurde, keine schweflige Säure mehr, sondern besteht aus schwefelsaurem Baryt und Schwefelbaryum, von denen letzteres durch Wasser ausgezogen wird. Wenn Muspratt angiebt, der schwefligsaure Baryt liefere beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefel, so ist wahrscheinlich ein Erhitzen bei Luftzutritt gemeint.

Bei einer Analyse erhielt ich 69,37 Proc. Baryt, zum Beweise, dafs das Salz wasserfrei ist.

Schwefligsaurer Strontian.

Der in Chlorstrontiumauflösung durch schwefligsaures Natron entstehende Niederschlag gab nach dem Trocknen im Wasserbade bei der Analyse 60,85 Proc. Strontianerde. Er ist also $\dot{S}r\ddot{S}$, welche, der Rechnung zufolge, aus 61,74 Strontian und 38,26 schwefliger Säure besteht.

Unter dem Mikroskop erscheint diefs Salz als flache, rechtwinklig vierseitige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung.

Schwefligsaurer Kalk.

Vertheilt man kohlensauren Kalk in Wasser und leitet schweflige Säure hindurch, so wird zuletzt die Kohlensäure

Digitized by Google

vollständig ausgetrieben, und es bleibt ein krystallinisches Pulver von schwefligsaurem Kalk zurück.

6,165 Grm. desselben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gekocht, mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt, gaben 5,354 schwefelsauren Kalk = 2,2085 Kalkerde. Danach besteht die Verbindung aus:

		Berechnet.
Kalkerde	35,82	35,98
Schweflige Säure		41,02
Wasser		23,00
		100

entsprechend der Formel $\dot{Ca}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Beim Ausschluſs der Luft zur Entfernung des Wassers zuerst gelinde erhitzt und später schwach geglüht, hinterläſst es, ohne flüchtige Producte zu liefern, ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.

Bekanntlich löst sich der schwefligsaure Kalk in wäſsriger schwefliger Säure leicht auf. Aus einer solchen Auflösung wird durch Verdampfen im Wasserbade oder unter der Luftpumpe ein Salz in sehr kleinen Krystallen erhalten, welches viel weniger Wasser erthält als das eben erwähnte.

a) 2,165 Grm., durch Abdampfen im Wasserbade erhalten, gab auf die angeführte Art 2,245 schwefelsauren Kalk = 0,92606 Kalkerde = 42,77 Proc.

b) 1,54 Grm., über Schwefelsäure im Vacuo krystallisirt, verloren beim Glühen in einer kleinen Retorte 0,107 = 7,00 Proc.

Hiernach muſs dieſs Salz = $2\dot{Ca}\ddot{S} + \dot{H}$ seyn, da diese Formel verlangt:

Kalkerde	43,48
Schweflige Säure	49,57
Wasser	6,95
	100.

Muspratt bestimmte den Wassergehalt in einem auf gleiche Art dargestellten Salze, und fand 23,09 Proc. Wasser, welche 2 At., d. h. dem vorher erwähnten Salze, entsprechen.

Digitized by Google

Schwefligsaure Talkerde.

Wenn man kohlensaure Talkerde in Wasser vertheilt und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet, so erhält man eine farblose Auflösung, aus welcher das Salz, nach dem Abdampfen zur Krystallisation, leicht erhalten wird.

Die Krystalle sind immer nur klein; sie gehören, nach Mitscherlich [1]), zum rhomboëdrischen System, und werden von der regulären sechsseitigen Säule, zwei verschiedenen hemiëdrisch auftretenden Rhomboëdern und der nur auf der Seite des stumpferen liegenden geraden Endfläche gebildet.

Sie sind durchsichtig, glänzend und in etwa 20 Th. kalten Wassers auflöslich. An der Luft gehen sie allmälig in schwefelsaure Talkerde über. Erhält man eine Auflösung des (schwefelsäurefreien) Salzes längere Zeit im Kochen, so trübt sie sich und enthält dann Schwefelsäure, aber hierbei ist ein Entweichen von schwefliger Säure nicht zu bemerken. Der flockige Niederschlag ist schwefligsaure Talkerde, und zwar, wie es scheint, im wasserfreien Zustande; seine Menge ist aber immer nur unbedeutend.

Ueber 100° erhitzt, verlieren die Krystalle der schwefligsauren Talkerde ihr Krystallisationswasser, aber die ganze Quantität desselben geht erst über 200° fort, wobei das Salz sich zersetzt und schweflige Säure entwickelt. In stärkerer Hitze bildet sich (wenn die Operation bei Ausschluſs der Luft geschieht) ein Sublimat von Schwefel, das Salz schwillt auf und wird gelb, dann braun, und sintert beim Erkalten zu einem weiſsen Rückstand zusammen, der aus schwefelsaurer und reiner Talkerde besteht, aber kein Schwefelmagnesium enthält. Beim Glühen im bedeckten Platintiegel wurde in zwei Versuchen 28,95 und 24,20 Proc. Rückstand erhalten, eine Differenz, die natürlich davon herrührt, daſs durch die Hitze bald mehr, bald weniger Schwefelsäure ausgetrieben wird.

Die Analyse des Salzes geschah auf die Art, daſs das

1) Journal für practische Chemie, Bd. 35, S. 52.

Digitized by Google

über Schwefelsäure getrocknete Pulver der Krystalle geglüht und der Rückstand mit Schwefelsäure vorsichtig abgedampft wurde, so dafs neutrale schwefelsaure Talkerde entstand, welche sich in Wasser vollkommen auflöste.

Fünf Versuche gaben den Talkerdegehalt zu:

1) 19,14 Proc.	4) 19,38 Proc.
2) 18,79 -	5) 19,39 -
3) 19,01 -	

Daraus folgt, dafs das Salz 6 At. Wasser enthält, indem es nach der Formel $\dot{Mg}\ddot{S}+6\dot{H}$ enthalten müfste:

Talkerde	19,36
Schweflige Säure	30,06
Wasser	50,58
	100.

Die von Fourcroy und Vauquelin angegebene Zusammensetzung ist augenscheinlich falsch, weil dabei das Verhältnifs von Basis und Säure ganz unstatthaft ist.

Muspratt fand in einem Versuche 25,86 Proc. Talkerde, und berechnet daraus die Formel $\dot{Mg}\ddot{S}+3\dot{H}$. Da die Krystalle schiefe rhombische Prismen seyn sollen, so müssen sie einem anderen Hydrat angehören, welches sich bei meinen Versuchen niemals erzeugt hat.

Doppelsalze von schwefligsaurer Talkerde. Ich habe versucht die schwefligsaure Talkerde mit den schwefligsauren Alkalien zu verbinden.

Eine Auflösung von zweifach schwefligsaurem Kali wurde mit kohlensaurer Talkerde gesättigt und in gelinder Wärme abgedampft. Die erhaltenen Krystalle waren sichtlich ein Gemenge von schwefligsaurer Talkerde mit einem anderen Salze, wahrscheinlich dem gesuchten Doppelsalze, von dem sie sich nicht so vollständig trennen liefsen, dafs eine Analyse des letzteren ein einfaches Resultat gegeben hätte. Ich führe daher die erlangten Zahlen gar nicht an.

Schwefligsaures Natron und schwefligsaure Talkerde, zu gleichen Atomgewichten zusammen aufgelöst, lieferte immer nur Krystalle, die durch das Ansehen und durch eine besondere Analyse sich als das reine Talkerdesalz auswiesen.

Digitized by Google

Eine Auflösung von Talkerde in schwefliger Säure wurde mit Ammoniak in geringem Ueberschufs vermischt, und der dadurch erzeugte Niederschlag durch schweflige Säure aufgelöst. Die erste Portion des, nach gelindem Abdampfen krystallisirenden Salzes bestand wiederum nur in schwefligsaurer Talkerde, später aber wurden kleine, ihrer Form nach unbestimmbare, in Wasser viel leichter lösliche Krystalle eines Doppelsalzes erhalten, das bei der Analyse folgende Resultate gab:

2,734 Grm. wurden mit Kalilauge anhaltend gekocht, und die Dämpfe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Nach dem Verdampfen derselben im Wasserbade blieben 0,422 Salmiak zurück, die vollkommen flüchtig waren, entsprechend 0,135166 Ammoniak. Die durch das Kali gefällte Talkerde wog nach dem Glühen 0,473, so dafs 100 Th. des Salzes enthalten:

Ammoniak	4,95
Talkerde	17,30.

Nun erfordern 4,95 Ammoniak 9,26 schweflige Säure, und 17,3 Talkerde entsprechen 26,87 derselben, so dafs die berechnete Gesammtmenge der Säure = 36,13 und das Fehlende = 41,62 Wasser seyn würde.

Diesen Zahlen kommt der Ausdruck:

$\dot{N}H^3\ddot{S} + 3\dot{M}g\ddot{S} + 16\dot{H}$ oder $\dot{N}H^4\ddot{S} + 3(\dot{M}g\ddot{S} + 5\dot{H})$

am nächsten, welcher verlangt:

Ammoniak	4,88
Talkerde	17,64
Schweflige Säure	36,52
Wasser	40,96
	100.

Schwefligsaures Zinkoxyd.

Vertheilt man Zinkoxyd in Wasser und leitet schweflige Säure hindurch, so löst sich entweder alles auf, oder es schlägt sich, wenn man nicht hinreichend Wasser genommen hat, ein Theil des Salzes in Form eines krystallinischen Pulvers nieder.

Digitized by Google

Das schwefligsaure Zinkoxyd bildet sehr kleine Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind und sich an der Luft in schwefelsaures Salz verwandeln. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfse geben sie Wasser und schweflige Säure, aber keinen Schwefel, und hinterlassen einen gelblichweifsen Rückstand, der in verdünnten Säuren sich unter schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflöst, und eine beträchtliche Menge Schwefelsäure enthält.

1) 1,929 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet worden, wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und mit Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit gab, nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum, 2,33 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,64107 schwefliger Säure. Das Zinkoxyd betrug 0,82.

2) 1,038 Grm., mit Schwefelsäure vorsichtig abgedampft, gaben 0,857 schwefelsaures Zinkoxyd = 0,42935 Zinkoxyd.

3) 1,624 Grm., in Chlorwasserstoffsäure in der Hitze aufgelöst, lieferten mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, der beim Glühen 0,691 Zinkoxyd hinterliefs.

4) 1,892 Grm. des Salzes, zu einer anderen Zeit dargestellt, gab auf dieselbe Art 0,808 Zinkoxyd.

5) 2,325 Grm., wie in 1. untersucht, gaben 1,007 Zinkoxyd und 2,902 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,7984 schwefliger Säure.

Danach enthält das Salz:

	1.	2.	3.	4.	5.
Zinkoxyd	42,51	41,36	42,55	42,71	43,31
Schweflige Säure	33,23				34,34.

Hieraus würde die Formel $\dot{Zn}\ddot{S} + 2\frac{1}{2}\dot{H}$ oder $2\dot{Zn}\ddot{S} + 5\dot{H}$ folgen, welche bei der Berechnung giebt:

Zinkoxyd	42,61 [1])
Schweflige Säure	33,74
Wasser	23,65
	100.

1) Atomgewicht des Zinks = 406,59 nach Erdmann. S. Berzelius, Jahresbericht No. 24, S. 131.

Digitized by Google

Nach Fordos und Gélis enthält das Salz nur 2 At. Wasser. Aber sie bestimmten das Zinkoxyd durch Glühen, und erhielten so 44,55 Proc. Dieſs kann aber nicht genau seyn, weil der Glührückstand immer etwas schwefelsaures Zinkoxyd und Schwefelzink enthält. Ich selbst bekam auf solche Art in einem Versuche 43,5 Proc. Rückstand, in einem anderen 44,34 Proc.

Auch Muspratt schlieſst aus seinen Versuchen, daſs das schwefligsaure Zinkoxyd 2 At. Wasser enthalte, denn er erhielt durch Fällung mit kohlensaurem Alkali 45,61 Proc. Zinkoxyd, über 1 Proc. mehr, als die Rechnung voraussetzt (44,56 Proc.). Da ich fünf Versuche mit nahe übereinstimmendem Resultat angestellt habe, so weiſs ich den Grund der Differenz nicht anzugeben.

Schwefligsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Diese Verbindung, welche bisher unbekannt war, erhält man, wenn schwefligsaures Zinkoxyd in der Wärme in flüssigem Ammoniak aufgelöst und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme etwas eingedampft wird. Beim Erkalten setzt sie sich in krystallinischen Rinden ab.

Sie riecht beim Aufbewahren nach Ammoniak. Vom Wasser wird sie zersetzt, indem zinkfreies schwefligsaures Ammoniak sich auflöst. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt sie Wasser, Ammoniak, und giebt ein Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak.

2,838 Grm. wurden mit Wasser und Kaliauflösung anhaltend gekocht, und die Dämpfe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Durch vorsichtiges Verdampfen im Wasserbade erhielt man 0,915 Salmiak, der sich vollständig verflüchtigte, entsprechend 0,29307 Ammoniak. Die alkalische Flüssigkeit wurde sammt dem Ungelösten mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit kohlensaurem Natron siedend gefällt. Der Niederschlag hinterlieſs beim Glühen 1,439 Zinkoxyd.

Die Verbindung besteht folglich aus:

Digitized by Google

			Berechnet.
Ammoniak	10,33	1 Aeq.	10,57
Zinkoxyd	50,70	2 At.	49,91
Schweflige Säure		2 -	39,52
			100.

Sie ist $= 2\dot{Zn}\ddot{S} + \dot{N}H^3$.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd.

Vertheilt man kohlensaures Kadmiumoxyd in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure hindurch, so erhält man eine vollständige Auflösung, aus welcher das Salz nach dem Abdampfen in undeutlich krystallinischer Form sich absetzt.

Es scheint sich sehr langsam zu oxydiren, denn selbst nach mehreren Monaten war es in einem mit einem Kork verschlossenen Glase noch schwefelsäurefrei. In Wasser löst es sich schwer, leicht in verdünnten Säuren. — Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure, und hinterläfst einen gelblichen Rückstand, der Kadmiumoxyd, Schwefelkadmium und schwefelsaures Kadmiumoxyd enthält.

1,087 Grm. wurden mit Schwefelsäure übergossen, das Ganze in einem tarirten Platintiegel abgedampft und die freie Säure alsdann bei gelinder Hitze entfernt. Es blieben 1,173 schwefelsaures Kadmiumoxyd zurück, welche vollkommen neutral waren und sich in Wasser auflösten, entsprechend 0,7201 Kadmiumoxyd.

Hieraus folgt die Zusammensetzung des Salzes in 100 Th.:

			Berechnet.
Kadmiumoxyd	66,25	1 At.	66,51
Schweflige Säure		1 -	33,49
			100.

Es ist wasserfreies $\dot{Cd}\ddot{S}$.

Fordos und Gélis haben die Bildung dieses Salzes bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf metallisches Kadmium beschrieben, ohne aber, wie es scheint, seine Eigenschaften näher untersucht zu haben [1]).

1) *Compt. rend., XVI, p.* 1070.

Digitized by Google

Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.

Diese neue Verbindung entsteht beim Auflösen von schwefligsaurem Kadmiumoxyd in flüssigem Ammoniak in der Wärme, wobei sie nach dem Erkalten in Form eines krystallinischen Pulvers oder sehr kleiner glänzender Prismen erhalten wird.

Ihr Verhalten zu Wasser und in der Hitze ist ganz analog dem des entsprechenden Zinksalzes.

1,941 Grm. der Substanz lieferten, auf die beim Zinksalze beschriebene Art zerlegt, 0,483 Salmiak = 0,1547 Ammoniak und 1,189 Kadmiumoxyd, woraus für 100 Th. folgt:

			Berechnet.
Ammoniak	7,97	1 Aeq.	8,21
Kadmiumoxyd	61,26	2 At.	61,05
Schweflige Säure		2 -	30,74
			100.

Die Verbindung ist also $2\dot{C}d\ddot{S} + \dot{N}H^3$, d. h. genau so wie das entsprechende Zinksalz zusammengesetzt.

Schwefligsaures Manganoxydul.

Durch doppelte Zersetzung erhält man es, wenn concentrirte Auflösungen von essigsaurem Manganoxydul und schwefligsaurem Natron vermischt werden, wo es nach einiger Zeit sich abscheidet, oder besser, wenn man kohlensaures Manganoxydul in Wasser vertheilt, und schweflige Säure hindurchleitet, bis Alles aufgelöst ist. Beim Eindampfen setzt sich das Salz allmälig ab.

Das schwefligsaure Manganoxydul ist ein röthlichweifses krystallinisches Pulver, dessen Eigenschaften von John und Muspratt schon beschrieben sind.

Ich habe sein Verhalten in höherer Temperatur beim Ausschlufs der Luft näher untersucht. Es giebt, in einer kleinen Retorte erhitzt, Wasser und schweflige Säure ab, färbt sich dabei dunkler, und wenn die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert wird, so bleibt ein grünlichbrauner pulveriger Rückstand (dessen Menge in einem Versuch 47,6 Proc., in einem anderen 50 Proc. des Salzes ausmachte), welcher aus

Digitized by Google

aus Schwefelmangan, Manganoxyd und schwefelsaurem Manganoxydul besteht.

Zur Analyse wurden *a*) 1,915 Grm. des Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Natron in der Wärme gefällt. Der Niederschlag gab beim Glühen 0,8 Manganoxydoxydul, entsprechend 0,74435 Manganoxydul, oder 38,87 Proc. des Salzes. *b*) 4,443 Grm., zu einer späteren Zeit dargestellt, gaben, nachdem sie geglüht und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden, 1,855 Oxydoxydul = 1,72596 Oxydul = 38,85 Proc. Hieraus scheint zu folgen, dafs die Verbindung, gleich dem Zinksalze, auf 2 At. Salz 5 At. Wasser enthält, indem die Formel $2\dot{Mn}\ddot{S}+5\dot{H}$ erfordert:

Manganoxydul	39,52
Schweflige Säure	35,56
Wasser	24,92
	100.

3 At. Wasser würden nur 37,6 Proc. Basis voraussetzen. Der Versuch kann aber eher weniger als zu viel derselben liefern.

John hat bei einer früheren, aber nur oberflächlichen Analyse 40,2 Proc. Manganoxydul erhalten. Muspratt bestimmte die Menge der schwefligen Säure zu 36,3—36,47 Proc., und die des Wassers [1]) zu 21,5 Proc., und berechnet daraus den Wassergehalt zu 2 Atomen, was 41,6 Manganoxydul, 37,42 schweflige Säure und 20,98 Wasser voraussetzt [2]).

(Schlufs im nächsten Heft.)

1) Auf welche Art, ist nicht angegeben.

2) Vergl. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 280, wo die Zahlen irrthümlich verwechselt sind.

Digitized by Google

XI. *Atomgewicht des Chroms.*

Durch Analyse des essigsauren Chromoxyduls und des Chromchlorürs hat Peligot zu finden geglaubt, dafs das bisher angenommene Atomgewicht des Chroms = 351,8 zu hoch sey, und auf 325 bis 335 erniedrigt werden müsse. Diefs ist für Hrn. Berlin in Stockholm Veranlassung gewesen eine neue Bestimmung dieses Atomgewichts vorzunehmen. Es diente dazu chromsaures Silberoxyd; dasselbe wurde in einem tarirten Kolben mit einem Gemeng von Salzsäure und Alkohol reducirt, das entstandene Chlorsilber durch Auswaschen vom Chromchlorid getrennt, darauf ersteres im Kolben getrocknet, mit Königswasser behandelt, bis es schneeweifs geworden, endlich geschmelzt und gewägt. Die Lösung des Chromchlorids wurde, nach Abdunsten, mit einem Ueberschufs von Ammoniak vermischt, eingetrocknet, mit siedendem Wasser übergossen, dann das gefällte Chromoxydhydrat auf ein Filtrum gebracht, geglüht und gewägt. Fünf Versuche gaben solchergestalt, wenn Ag = 1849,66 und Cl = 443,28 gesetzt wurden:

I. 328,80 ; II. 328,45 ; III. 328,83 ; IV. 327,83 ; V. 328,04.

Zu I, II, III diente Salz, welches mit überschüssigem chromsaurem Kali von verschiedenen Krystallisationen bereitet worden, IV war aus salpetersaurem Silberoxyd in Ueberschufs gefällt, zu V diente saures chromsaures Silberoxyd in ziemlich grofsen Krystallnadeln.

Wenn hienach das Atomgewicht des Chroms zu 328,39 angenommen wird, so folgt:

	Chromoxyd.	Chromsäure.
Chrom	68,645	52,259
Sauerstoff	31,355	47,741.

(*Oeversigt af Kongl. Vetensk. Acad. Förhandlig.* 1845, *No.* 4, *p.* 90.)

Digitized by Google

XII. *Erläuterungen von H. W. Dove zu Henrici's Bemerkungen über einige meteorologische Gegenstände* [1]).

Dulcius et ipso fonte bibuntur aquae.

1) Luftströmungen.

(Meteorologische Untersuchungen, 1837, S. 187.)

„Die angeführten Beobachtungen haben gezeigt, dafs der SW. und NO. in allen Erscheinungen als Extreme sich geltend machen; dafs sie, um uns einer schönen Bezeichnung von Howard zu bedienen, die wahren Moussons unserer Gegenden sind [2]). Es wird daher hinlänglich motivirt er-

1) Siehe S. 503 des vorhergehenden Bandes.

2) Aristoteles bemerkt in der Politik, es gebe eigentlich nur zwei Staatsverfassungen, wie von den Winden gesagt werde, dafs nur zwei seyen, die nördlichen nämlich und die südlichen, die andern aber nur Abschweifungen derselben. Bei Anführung meteorologischer Notizen aus griechischen und römischen Schriftstellern mufs man aber stets beachten, dafs ihre Bemerkungen sich auf die Ufer des mittelländischen Meeres beziehen, welches im Sommer in die Verlängerung des Passates aufgenommen, im Winter aus demselben heraustretend die Eigenthümlichkeiten des subtropischen Klimas zeigt, wie sie von Hrn. v. Buch erläutert worden sind. Der nördliche Strom, die ἐτήσιοι βορέαι, die Tramontane, tritt daher vorwaltend im Sommer; der südliche Strom, der morbifer Auster der Alten, der Sirocco der Neuern überwiegend im Winter ein. Statt ununterbrochener Wechsel beider Ströme bei uns, deren jeder durch eine vollständige Drehung des Windes durch die Windrose bezeichnet wird, zeigt daher dort die jährliche Periode das, was bei uns in einer ganzen Drehung des Windes hervortritt. Dem NO.-Punkt unserer Windrose entspricht daher da die regenlose Zeit des Sommers, dem Uebergange des nördlichen Stromes in den südlichen, wenn bei uns die Windfahne von O. durch SO. nach S. geht, die Herbstregen Unteritaliens und Griechenlands. Die Winterregen dort sind unser durchgedrungener Südstrom. Das Frühlingsmaximum der Regen in Italien entspricht dem Verdrängen des warmen Südstroms durch den kalten nördlichen, wenn bei uns der Wind von SW. durch W. nach NW. mit steigendem Barometer geht. So wie dieser Uebergang bei uns am schnellsten erfolgt, und wegen der raschen Vermischung warmer feuchter und kalter trock-

Digitized by Google

scheinen, dafs wir das Drehungsgesetz selbst aus ihrem gegenseitigen Verdrängen ableiteten. Jetzt, wo es darauf ankommt, die atmosphärischen Erscheinungen zu erörtern, welche dieſs Verdrängen begleiten, müssen wir nothwendig ermitteln, in welchen Beziehungen zu einander die einzelnen Eigenschaften dieser Ströme stehen, wir müssen sehen, ob nicht eine Grundeigenschaft derselben die übrigen bedingt. Das Charakteristische dieser Ströme wird sich aber immer auf ihre Temperaturverhältnisse zurückführen lassen, und auf die verschiedene Art, in welcher die Erde bei ihrem Fortschreiten auf sie wirkt [1]).

ner Luft zu den heftigsten Niederschlägen und den Gewittern der Westseite Veranlassung giebt, welche die Luft abkühlen und aufheitern, der eindringende Südstrom hingegen die schweren Gewitter erzeugt, welche die Luft nicht abkühlen, sondern in Landregen übergehen, so leitet sich die Regenzeit Italiens mit Herbstgewittern ein, und schliefst nach den Winterregen im Frühling wieder mit neuen Gewittern. Daher sagt Lucrez, VI, p. 356:

Autumnoque magis stellis fulgentibus alta
Concutitur Coeli domus undique, totaque Tellus;
Et cum tempora se Veris florentia pandunt
Propterea sunt haec bella anni nominitanda.

1) Als ich auf die regelmäfsige Winddrehung aufmerksam geworden war, suchte ich überall nach anderweitigen Beobachtungen der damit zusammenhängenden Erscheinungen. Die dürftigsten Notizen fand ich bei den italienischen und französischen Meteorologen, ja in den meisten Schriften derselben ein so einseitiges Hervorheben der Courant ascendant Erscheinungen und localer Zugwinde, das ich glaubte, diese verdeckten im südlichen Europa vollständig die von mir mit so grofser Regelmäfsigkeit in Königsberg wahrgenommenen Phänomene. Zu meiner Freude fand ich aber nachher in der später erschienenen fleifsigen Arbeit von Ideler: *meteorologia veterum Graecorum et Romanorum*, die entschiedensten Belege, dafs schon im Alterthum die Grundeigenschaften jener Ströme bestimmt erkannt worden sind. Theophrast sagt schon, *de vent.* §. 7, *p.* 760: *auster minus habet materiae*, ja die erste Wahrnehmung der regelmäfsigen Drehung, die ich früher Bacon zuschrieb, gebührt dem Aristoteles, *Meteor. II*, 6. 18. Fafst man diese einzelnen Notizen zusammen, so würde es unbegreiflich erscheinen, wie eine Menge richtig erkannter Thatsachen durch unrichtige spätere Vorstellungen haben verdrängt werden können, wenn nicht eben in den Schriften der Griechen des erwiesen Falschen besonders in Beziehung auf Theorie so viel

Digitized by Google

In Beziehung auf den *Druck* wird sogleich klar, dafs wegen der gröfseren specifischen Dichtigkeit der kälteren Luft des nördlichen Stromes das Barometer, wenn er vorwaltet, höher stehen wird, hingegen desto tiefer, je gröfser die Intensität des südlichen Stromes, d. h. je gröfser der Breitenunterschied der Orte ist, von welchen die Luft kommt, und zu welchen sie gelangt.

In Beziehung auf die *Richtung* haben wir früher schon nachgewiesen, mufs der durchgedrungene nördliche Strom als NO., zuletzt fast als Ost, der durchgedrungene südliche Strom als SW., zuletzt fast als West erscheinen, denn die meisten Winde sind Lügner, sie kommen nicht aus der Gegend, aus welcher sie sagen. Der ONO., der NO. und der NNO. sind weit mehr Nord, als der Nord selbst, ebenso der WSW., der SW. und der SSW. mehr Süd, als der Süd selbst.

In Beziehung auf die *Intensität* sieht man leicht ein, dafs die des nördlichen Stromes bei dem Fortschreiten allmälig abnehmen, die des südlichen allmälig zunehmen mufs. Wäre die Erde ein gerader Cylinder, der sich um seine Axe drehte, so würde die Rotationsgeschwindigkeit aller Breitenkreise dieselbe seyn, eben so wie der Zwischenraum zwischen zwei Meridianen überall gleich. Es würde dann die Richtung und die Intensität eines nördlichen Stromes sowohl, als die eines südlichen beim Fortschreiten unverändert bleiben. Da aber die Meridiane der kugelförmigen Erde vom Pole nach dem Aequator hin sich allmälig erweitern, so wird das Bette des nördlichen Stromes, je weiter er nach Süden vordringt, immer breiter, das Bette des südlichen hingegen immer schmäler. Mit der Ablenkung des nördli-

wäre, dafs die Sonderung äufserst schwer wird, da man in der Regel die Sache selbst finden mufs, um erkennen zu können, dafs sie das Richtige meinten. Ihre meteorologischen Kenntnisse erscheinen daher in der That gröfser als sie sind, weil man stets nur das aus ihren Schriften anführt, was spätere Untersuchungen bewährt haben, ihre Irrthümer aber mit Stillschweigen übergeht, während in der neueren Physik es Sitte geworden ist, Jemanden zu citiren, wenn er Unrecht hat, und ihn nicht zu erwähnen, wo er Recht hat.

Digitized by Google

chen Stromes nach Ost nimmt also auch seine Intensität ab, mit der Ablenkung des südlichen Stromes nach West nimmt seine Intensität zu.

In Beziehung auf die *Feuchtigkeit* beider Ströme sieht man eben so leicht, dafs der nördliche der trocknere, der südliche der feuchtere seyn mufs, und zwar sowohl relativ als absolut. Denn da beide von ungleich temperirten Orten ausgehen, so wird bei sonst gleichen Bedingungen die absolute Wassermenge des nördlichen Stromes geringer seyn, als die des südlichen. Die rasch dem Pol zuströmende warme Aequatorialluft tritt aufserdem in immer höhere Breiten, ihre Dampfcapacität wird daher durch die Wirkung des minder erwärmten Bodens fortwährend vermindert, sie mufs daher beim Fortschreiten ihrem Condensationspunkt immer näher treten [1]); die kältere Luft des ruhig fliefsenden nördlichen Stromes kommt hingegen in immer niedere Breiten, ihre Dampfcapacität wird fortwährend erhöht, sie wird Wasser aufnehmen, statt es fallen zu lassen. Während daher der südliche Strom in immer erneuerten Niederschlägen seinen Wasserdampf verliert, bleibt bei dem nördlichen Strom, wie beim NO.-Passat, der Himmel heiter.

Was die *Veränderungen der Richtung des Stromes* und das *Verhältnifs der Anzahl der einzelnen Winde zu einander* betrifft, so ist diese von sehr verschiedenen Ursachen abhängig. Entstände der nördliche Strom während einer Periode seines Vorwaltens, die manchmal Wochen lang dauert, immer gleich weit nördlich vom Beobachtungsorte, und bliebe seine Intensität aufserdem dieselbe, so würde die Windfahne unverändert nach derselben Richtung weisen, wenn der Strom nämlich bereits die der Rotationsgeschwindigkeit beider Orte und den hiebei mitwirkenden Elementen entsprechende Ablenkung erfahren hat. Verwandelt sich aber der bereits fast östlich gewordene Strom, am weiteren Vordringen gehindert, irgendwo südlich vom Beobachtungsort in einen wahren Ost, so wird die Luft

1) *quo longius vero procedit Auster, eo magis imbricosus incedit.* Theophr. *l. l.*

Digitized by Google

zunächst dort in relative Ruhe zu der rotirenden Erde treten, dort also Nord werden, und auch am Beobachtungsorte nördlicher. Es wird die Windfahne daher langsam zwischen NNO. und ONO. hin und her schwanken. Da aber zu verschiedenen Zeiten die Entfernung des Anfangspunktes des nördlichen Stromes verschieden seyn wird, da aufserdem bei langsamer Strömung durch die länger dauernde Reibung der unteren Schichten an der Oberfläche des Bodens der dazwischen gelegenen Orte die östliche Ablenkung stärker werden wird, als bei rascher Strömung, so wird überhaupt NO. und O. in Beziehung auf die Anzahl sich nicht viel unterscheiden, das Maximum bald auf diesen, bald auf jenen Strich der Windrose fallen. Aus ähnlichen Gründen sieht man leicht, dafs der schnell fliefsende südliche Strom, der in seiner Constanz SW. ist, in der Regel ein Schwanken zwischen SW. und W. zeigen wird, dafs also die Anzahl dieser Winde sehr grofs seyn wird, und dafs zugleich, wenn man alle diese Schwankungen mitzählt, das Uebergewicht der Drehung im regelmäfsigen Sinne zwar immer stattfinden mufs, aber sehr klein werden kann, und verhältnifsmäfsig desto kleiner, je kürzer die Zeitabschnitte sind, in welchen die Beobachtungen auf einander folgen. Süd und Nord im Sinne des Drehungsgesetzes vor dem Maximum liegend, werden im Allgemeinen sehr selten vorkommen, wenn nicht locale Ursachen, wie das Verhältnifs der Küste zum Meer, oder die Richtung eines Thales die Ströme an diese Punkte der Windrose fixiren. Nach dieser Betrachtung müfste der Südost und Nordwest ebenfalls selten vorkommen. Dieſs ist für den SO. auch wirklich der Fall, keineswegs aber besonders im westlichen Europa für den NW. Die Erklärung seiner Häufigkeit für den Sommer ist durch die Lage des Meeres einfach gegeben. Warum aber auch im Winter der nördliche Strom, überhaupt im Mittel, sehr oft als NW. entsteht, findet seine Erklärung in der Gestalt der Isothermen. Denn die niedrige Temperatur Nordamerika's erzeugt kalte Luftströme in das wärmere Wasserbecken des atlantischen Oceans, die,

Digitized by Google

mit den als SW. erscheinenden südlichen Strömen zusammentreffend, wenn sie endlich jene verdrängen, in NO. sich verwandeln, wo sie den SW. wahrscheinlich auf ihrer westlichen Seite lassen, der nun, nach dem Pol heraufströmend, an nördlichen Punkten den nördlichen Strom durchbrechen mag, wo beide Ströme dann als Extreme neben einander liegen.

Das *Verdrängen* des nördlichen Stromes durch den südlichen geschieht, nach meinen, mit Howard's übereinstimmenden Beobachtungen, zuerst in den oberen, dann in den unteren, das Verdrängen des südlichen durch den nördlichen zuerst in den unteren, dann in den oberen Schichten der Atmosphäre. Dieſs folgt aber auch aus theoretischen Gründen. Da nämlich der nördliche Strom zwischen den sich erweiternden Meridianen fließt, so wird er, je weiter er herkommt, je mehr östlich er also durch die Rotation der Erde abgelenkt ist, desto mehr sich ausbreiten. Das ganze Gewicht einer Luftsäule in ihm wird also vermindert werden. Auf diese Weise erklärt sich zugleich das Factum, daſs im Winter, der Zeit, wo alle diese Verhältnisse am reinsten hervortreten, der Kältepol der Windrose viel weiter östlich fällt, als das barometrische Maximum. Denn je weiter nördlich der nördliche Strom herkommt, desto niedriger ist seine Temperatur, desto specifisch schwerer also die Luft, die er enthält, desto gröſser also sein barometrischer Druck, wenn nicht mit seinem weiteren Herkommen zugleich ein Grund der Verdünnung gegeben ist. Dieser Grund ist nun aber eben durch das Fortschreiten in dem sich erweiternden Bette vorhanden. Da aber sich ausdehnende Luft sich abkühlt, nicht sich erwärmt, so wird während des allmäligen Ausbreitens des Stromes die Temperatur immer noch sinken, während die Verdünnung dem Steigen des Barometers entgegenwirkt, ja zuletzt dieses in Fallen verwandelt, das Maximum des Druckes also früher eintreten, als das Minimum der Wärme. Bei dem südlichen Strome, welcher in immer engeren Schranken sich fortbewegt, wird die untere Luft immer nach Oben drängen, die Abnahme der Dichtigkeit in dem südlichen Strom, so wie

Digitized by Google

die Abnahme der Temperatur also geringer seyn. Begegnet nun der südliche Strom dem nördlichen, so wird in einer gewissen Entfernung vom Erdboden die Elasticität der Luft des südlichen Stromes gröfser seyn, als die Elasticität der Luft des nördlichen; es wird also der südliche Strom in den nördlichen eindringen. Aus der eben angestellten Betrachtung folgt aber, dafs diefs nur dann geschehen kann, wenn der nördliche Strom weit hergekommen ist, also stark östlich abgelenkt ist, oder mit anderen Worten: der südliche Strom wird in den oberen Schichten der Atmosphäre nur dann den nördlichen verdrängen, wenn dieser beinahe Ost geworden. Diefs Verdrängen mufs also sich darstellen als eine Drehung O., SO., S. etc. Daher geht der Wind in diesem Viertel der Windrose fast nie zurück. Durch Vermischen der warmen, feuchten Luft des südlichen Stromes mit der trocknen kalten des nördlichen, sind Bedingungen des Niederschlags vorhanden, der sich als ein langstreifiger Cirrus darstellen wird. Fallen aus diesem feine Eisnadeln herab, so werden sie im Herabfallen die Geschwindigkeit des südlichen Stromes mitbringen, welche, verglichen mit der geringen Geschwindigkeit des nördlichen unten, sehr bedeutend ist. Mögen sie nun wirklich fest oder flüssig zum Boden gelangen, oder sich wieder auflösen, so werden sie impellirend auf die Luftschichten wirken, durch welche sie fallen; der Wind wird daher zuerst wahrer Ost, dann OSO. werden, und so sich fortdrehen, bis er Süd geworden ist, wo er dann durch die Rotation der Erde rasch SW. wird. Auf diese Weise hätten wir die Phänomene der Ostseite abgeleitet, und uns einfach davon Rechenschaft gegeben, warum bei NO. und O. so wenig Niederschläge vorkommen, warum diese erst südlich von Ost beginnen, warum bei NO. der Strom durch die ganze Atmosphäre hindurchgeht, warum endlich bei O. und SO. die Windesrichtung in den höheren Schichten südlicher ist, als in den unteren. Wir wenden uns nun zur Westseite.

Wirkte der nördliche Strom immer erst auf den südli-

Digitized by Google

chen, wenn dieser West geworden ist, so würden die Phänomene von S. bis W. die charakteristischen Erscheinungen des allein vorwaltenden Südstromes seyn, die von W. bis N. hingegen die Erscheinungen des Verdrängens des südlichen durch den nördlichen. Da aber der nördliche Strom oft auf den südlichen fallen wird, wenn er SSW., SW. und WSW. war, so werden die Erscheinungen zwischen S. und W. beiderlei Art seyn. Warum der kalte, schwere nördliche Strom zuerst unten einfällt [1]), warum aus den Bewegungen der Lufttheilchen des nördlichen Stromes nach Süden und der Bewegung der Lufttheilchen des südlichen nach W. eine mittlere Richtung entsteht, die, je mehr der Nordstrom das Uebergewicht gewinnt, immer mehr von W. durch NW. in Nord übergeht [2]), ist unmittelbar einleuchtend. Da die Differenz der Dichtigkeit der Luft beider Ströme in den unteren Schichten bedeutend ist, nach der Höhe zu immer mehr abnimmt, so wird das Verdrängen unten sehr rasch vor sich gehen, und zwar desto schneller, je gröfser die Temperaturdifferenzen beider Ströme sind. Zu dem barometrischen Druck tragen aber die unteren Luftschichten am meisten bei, und es folgt daher, dafs bei barometrischen Veränderungen der steigende Theil einer Welle steiler ist, als der fallende, oder näher, dafs der warme leichte Wind durch den kalten schweren auf der Westseite rascher verdrängt wird, als der kalte schwere durch den warmen leichten auf der Ostseite [3]).

Wenn die Ströme, statt unter Winkeln zusammenzutreffen und einander zu drehen, einander gerade entgegenwehen, und der Beobachtungsort liegt an der Stelle,

1) Aristoteles, *Problem*, *XXVI*, 22, *p.* 942: *b*, *Zephyri in infimis atmosphaerae regionibus spirant.*

2) Aristoteles, *II*, 6, *p.* 364: *venti ab occasu spirantes non sine injuria septentrionalibus adnumerantur, cum frigidioses sint.*

3) Uebereinstimmend damit sagt Hippocrates *de morbo sacro Opp.*, *Sect.* 3, *p.* 91, 40: *Contraria prorsus Aquiloni efficit Auster. Primum non confestim vehemens est, sed primo lenis incedit, cum aerem prius densum et coacervatum statim superare nequeat, quem tamen temporis quodam spatio praeterlapso dissolvit.*

Digitized by Google

wo dieſs geschieht, so entsteht Windstille. Ist die Intensität beider nicht bedeutend, so steigt das Barometer, und es entsteht dann ein dichter Nebel, der oft plötzlich verschwindet, wenn bei dem gegenseitigen Hin- und Herschieben der Ort in den Nordstrom auf einige Zeit kommt, und der wieder erscheint, so wie er an die Gränze tritt. So glaube ich mir wenigstens diese, besonders im Winter und Herbst oft häufig sich wiederholende Erscheinung zu erklären, die in der Regel bei hohem Barometer stattfindet. Ein anderes sehr charakteristisches Phänomen dieses Hemmens ist folgendes. Es hat Kälte geherrscht, sie hat sich aber allmälig gemildert, und es sind nur noch wenige Grade unter Null. Auf einmal läuft das Quecksilber sehr schnell in die Höhe, und steht 4 bis 5 Linien über dem Mittel; gleich nachher tritt Thauwetter ein, und man sagt dann: das Barometer zeigt falsch. Die Erklärung ist einfach: der nördliche Strom gerade zurückgeworfen von dem heftigen südlichen schäumt zurück, und es entsteht daher auf kurze Zeit eine ungewöhnliche Vermehrung des Druckes. Wenn das Barometer so schnell steigt, so geht es eben so schnell wieder herunter.

Die eben mitgetheilte, in das Detail der Erscheinungen näher eingehende Betrachtung dient dem skizzirten Entwurf (über mittlere Luftströme, Poggendorff's Ann., Bd. 13, S. 583) zur Ergänzung.«

2) Die südwestliche Windesrichtung der gemäfsigten Zone.

(Nordamerika und Europa meteorologisch mit einander verglichen, gelesen in der Berl. Acad., 2. Juli 1840 (Bericht, S. 149), und abgedruckt in Schumacher's Jahrbuch für 1841, S. 300.)

»Wenn an irgend einer Stelle der Erdoberfläche der atmosphärische Druck im Verlaufe des Jahres ununterbrochen zunähme oder abnähme, so würde man daraus folgern können, dafs die Masse des Drückenden dort sich vermehre oder vermindere. Keine Beobachtungsreihe führt zu diesem Schlufs. Auch ist der Barometerstand am Meeresspie-

Digitized by Google

gel zwar nicht überall gleich, der Unterschied aber zwischen dem mittleren Druck der Luft am Meeresspiegel der gemäfsigten und der heifsen Zone nicht erheblich. Man darf also annehmen, dafs so wie zwischen den Wendekreisen die Luftmenge, welche unten nach dem Aequator hinfliefst, compensirt wird durch einen entgegengesetzten Strom in der Höhe, so die neben einander fliefsenden Ströme in der gemäfsigten Zone einander das Gleichgewicht halten, und zwar in der Weise, dafs, was innerhalb eines Jahres über gewisse Stellen eines Parallels dem Pole zufliefst, über andere Stellen desselben Parallels zum Aequator zurückkehrt. Aber die Luft, welche vom Aequator her den Pol überschreitet, kommt bei diesem mit einer hohen Temperatur an, welche sie bei ihrem weiteren Fortschreiten nach dem Pole immer mehr an den Boden, über welchen sie strömt, abgiebt, welche sie also bei ihrer Rückkehr zum Parallel nach dem Aequator hin nicht wieder mitbringt. Kältere Luft nimmt einen geringeren Raum ein, als wärmere. Der Luftstrom ist daher, wenn er vom Pole zum Aequator fliefst, schmaler, als wenn er den Polen zuströmt. Findet das Hin- und Herströmen in veränderlichen Betten statt, so wird derselbe Beobachtungsort nothwendig öfter in einem Südstrome sich befinden, als in einem Nordstrome, die Anzahl der südlichen Winde also im ganzen Jahr die der nördlichen übertreffen.

Luft und Wasserdampf sind unelastisch gegen einander, d. h. vernichtet man die Scheidewand zweier Räume, von denen der eine trockne Luft, der andere Wasserdampf enthält, so durchdringen sie einander gegenseitig vollständig, aber es bedarf dazu einer bestimmten Zeit. Für alle *statischen* Erscheinungen der Atmosphäre kann man daher den Druck der trocknen Luft sondern von der Elasticität der ihr beigemengten Wasserdämpfe; man kann die Quecksilbersäule des Barometers getrennt sich vorstellen in zwei Theile, von denen der eine die Luft im Gleichgewicht hält, der andere das Gegengewicht für die Dampfatmosphäre abgiebt. Dieſs gilt aber nicht für die *dynamischen* Erschei-

Digitized by Google

nungen der Atmosphäre. Kocht man in einem Glasgefäfse Wasser, so wird durch die aufsteigenden Dämpfe endlich alle über dem Wasser stehende Luft fortgestofsen, und man erhält bei dem Zublasen des Glasgefäfses über dem Wasser einen Raum, welcher, wie in unseren Pulshammern, nur Wasserdämpfe enthält. Dämpfe, in Bewegung begriffen, vermögen also Luft gleicher Elasticität aus der Stelle zu drängen. Die Erscheinung wird dieselbe bleiben, wenn wir für die Dämpfe feuchte Luft gleicher Spannkraft substituiren. Solche feuchte Luft führen aber die Winde herbei, welche von den Wendekreisen her dem Pole zuströmen. Schreiten sie weiter fort, so tritt dieser Wasserdampf immer mehr in die Form des tropfbar Flüssigen zurück. Mächtige Regen an der Südwestseite unserer Gebirge sind das Resultat dieses stets sich erneuernden Destillationsprocesses. In dem trocknen nördlichen Winde kehrt daher zwar dieselbe Luftmasse zurück, welche als Südstrom dem Pole zufloís, aber das was als luftförmiger Begleiter auf dem Hinwege mit die Quecksilbersäule hob, fliefst theilweise unter dem Gefäfse des Barometers als tropfbar Flüssiges zurück, ohne zur Hebung des Quecksilbers mitzuwirken.

Bei Erwägung der eben besprochenen Veränderungen, welche die Luft zwischen Hingang nach den Polen und Rückkehr von ihnen erfährt, sieht man ein, dafs in der ganzen gemäfsigten Zone die mittlere Windesrichtung eine äquatoriale seyn kann, welche wegen der Drehung der Erde in der nördlichen Erdhälfte eine südwestliche, in der südlichen eine nordwestliche wird. An welchen Orten mehr Luft dem Aequator, an welchem mehr dem Pole zufliefst, wird sich dann erst entscheiden lassen, wenn wir die thermischen und hygrometrischen Werthe der Winde mit derselben Vollständigkeit kennen werden, als ihre relative Anzahl.«

Dafs bei der Erklärung dieser Erscheinung nicht allein auf die barometrischen Werthe der Winde Rücksicht genommen werden kann, habe ich bereits im Jahr 1827 (diese Annalen, Bd. 11, S. 582) indirect bewiesen. Bezeichnet näm-

Digitized by Google

lich $b_1 b_2 b_3 \ldots . b_8$ den mittleren Barometerstand respective bei den Winden S., SW., W., SO., und $n_1 n_2 \ldots . n_8$ die Anzahl ihrer beobachteten Richtungen, so wird der mittlere Barometerstand:

$$b = \frac{n_1 b_1 + n_2 b_2 + \ldots . n_8 b_8}{n_1 + n_2 \ldots . + n_8}.$$

Hätten alle Winde gleich oft geweht, wäre also $n_1 = n_2 = n_3 \ldots$, so würde der von dem Einfluſs der Windesrichtung befreite Barometerstand:

$$b_0 = \tfrac{1}{8}(b_1 + b_2 + b_3 + \ldots b_8).$$

Könnte nun jene überwiegende südliche Windesrichtung allein durch den Barometerstand erklärt werden, so müſste $b - b_0$ eine viel bedeutendere Gröſse seyn, als es die dort mitgetheilten Rechnungen ergeben [1]).

3) Uebergang der physischen Eigenschaften neben einander flieſsender Ströme in einander.

(Ausführlich untersucht in der Schrift: „Ueber die nicht periodischen Aenderungen der Temperaturvertheilung auf der Oberfläche der Erde. 3 Bände. 4. Berlin 1840, 1841, 1844, bei Reimer. Auszüge im Repertorium und den *Scientific Memoirs.*)

4) Gewitter und Schneefälle bei Nordost.

(Ausführlich erörtert in den Abhandlungen: „Ueber das Gewitter". Annal., Bd. 13, S. 419; und „Ueber den Zusammenhang der Hydrometeore mit den Veränderungen der Temperatur und des Barometers". Ann., Bd. 13, S. 305.)

Im 51. Bande dieser Annalen, S. 210, hat Hr. Etatsrath Pfaff bereits gerügt, daſs Hr. Henrici seine, Fech-

1) Hiermit hängt eine andere Frage zusammen, welche ich in den *Proceedings connected with the magnetical and meteorological conference, London* 1845, *p.* 67, angeregt habe. Bis jetzt nämlich nennt man die mittlere Temperatur eines Ortes das arithmetische Mittel einander nahe liegender gleich weit abstehender Beobachtungen innerhalb der zu betrachtenden Periode. Da aber, während der Wind stürmischer weht, mehr Luft über den Beobachtungsort strömt, als bei langsamem Luftstrome, so ist die mittlere Temperatur der über den Beobachtungsort strömenden Luft eine andere, als das, was man als mittlere Temperatur des Zeitraums bisher allein in Betrachtung gezogen hat. Bei den

Digitized by Google

ner's, ja sogar Volta's Arbeiten ganz ignorirt habe bei galvanischen Untersuchungen, die viel unvollständiger seyen, als die von jenen Gelehrten angestellten. Dasselbe Verfahren befolgt, wie eben gezeigt ist, jetzt Hr. Henrici in der Meteorologie. Er scheint es, nach seinen Aeufserungen (Annal., Bd. 51, S. 447), für ein ihm zukommendes Privilegium zu halten. Wenn man sieht, wie der Verfasser des Kosmos jeden Fortschritt in der von ihm und Hrn. v. Buch begründeten neueren Meteorologie sorgfältig beachtet und erwähnt, selbst wenn diese Fortschritte nur Consequenzen der von ihnen geltend gemachten Ansichten sind, so kann man freilich sehr ruhig darüber seyn, wenn Hr. Henrici vornehm ignorirt, was vor ihm geleistet ist. Aber ich glaube, unsere physikalische Literatur würde von ihrem unnöthigen Umfang verlieren, und weniger durch Prioritätsstreitigkeiten entstellt werden, wenn entschiedene Plagiate, sie mögen nun wissentlich oder unwissentlich geschehen [1]), auch als solche bezeichnet oder ganz zurückgewiesen würden.

XIII. *Anwendung der stroboskopischen Scheibe zur Versinnlichung der Grundgesetze der Wellenlehre; von J. Müller, in Freiburg.*

Die Gesetze der Wellenlehre sind für die heutige Physik von hoher Wichtigkeit; es hält aber sehr schwer sie ganz verständlich darzustellen, wenn man nicht Mittel zur Hand hat sie anschaulich zu machen.

Bekanntlich hat Wheatstone schon viele sinnreiche

dynamischen Erscheinungen der Atmosphäre in Beziehung auf die Verbreitung gleichartiger Witterungserscheinungen kommt es aber auf diese Zahl an.

1) Zu welcher die „nach Abschluss des Manuscripts" gehören, wenn sie nicht nachträglich erwähnt werden, muss dem individuellen Urtheil eines Jeden überlassen werden.

Digitized by Google

Apparate für die Wellenlehre construirt, unter denen sich ganz besonders die Vorrichtungen zur Versinnlichung der fortlaufenden Schallwellen, der stehenden Luftwellen in gedeckten und offenen Pfeifen auszeichnen. Diese Apparate hat Eisenlohr durch eine Vorrichtung vermehrt, welche auf eine eben so überraschend deutliche Weise die Wasserwellen darstellt, wie die Wheatstone'schen Apparate die Schallwellen.

Diese trefflichen Vorrichtungen sind nur etwas zu kostspielig, um diejenige Verbreitung finden zu können, welche die Wichtigkeit des Gegenstandes sowohl, als auch die geniale Idee der genannten Physiker es verdiente. Beim Nachsinnen darüber, ob und wie sich wohl jene Apparate vereinfachen liefsen, kam ich auf die Idee, die *stroboskopische Scheibe* zur Nachahmung der Wellenbewegungen zu benutzen, und der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollständig.

Gegen die Wheatstone'schen und Eisenlohr'schen Vorrichtungen hat die stroboskopische Scheibe freilich den entschiedenen Nachtheil, dafs man sie nicht gleichzeitig einem ganzen Auditorium zeigen kann.

Durch geeignete Zeichnungen habe ich auf der stroboskopischen Scheibe folgende Arten der Wellenbewegung dargestellt: *Wasserwellen, stehende und fortschreitende Seilwellen, fortschreitende Schallwellen, stehende Luftwellen* in offnen und gedeckten Pfeifen, und zwar für den Grundton sowohl, wie für den nächst höheren.

Für den Unterricht dürfte wohl die stroboskopische Scheibe ein erwünschtes Mittel zur Versinnlichung der Wellenbewegungen seyn. Die Construction der Figuren ergiebt sich zwar einfach aus den Gesetzen der Wellenbewegung, dessen ungeachtet ist sie ziemlich mühsam, und es bedurfte mehrerer Versuche, um die für den Effect zweckmäfsigsten Verhältnisse zu finden; soll deshalb die stroboskopische Scheibe eine allgemeinere Anwendung zu dem erwähnten Zwecke finden, so müssen die aufzuschraubenden Figuren vervielfältigt werden.

Hr. J. V. Albert in Frankfurt a. M. hat nun meine, zum Zweck der Nachahmung der Wellenbewegungen auf der stroboskopischen Scheibe construirten Zeichnungen lithographiren lassen, und verkauft die ganze Vorrichtung mit acht verschiedenen Wellenfiguren für 4 Thaler.

Digitized by Google

XIV. *Ueber ein Problem bei linearer Verzweigung elektrischer Ströme.*

(Vorgetragen in der physik. Klasse d. Acad. d. 5. Jan. d. J.)

Bis vor Kurzem hat man rücksichtlich der Verzweigung elektrischer Ströme nur solche Fälle in Betracht gezogen, bei denen die Verzweigung von zwei Punkten ausgeht, Fälle, deren allgemeinster derjenige ist, welchen ich früher behandelt, und zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte inconstanter Ströme angewandt habe [1]). Die dabei benutzte Methode liefs sich ohne Schwierigkeit aus bis dahin bekannten Sätzen herleiten.

Verwickelter ist die Sache, wenn die Verzweigung von mehr als zwei Punkten ausgeht, und es scheint sogar auf den ersten Blick, als wenn zur Lösung einer solchen Aufgabe die bisher bekannten Principien nicht ausreichten. Ein einfacher Fall der Art ergiebt sich, wenn man sich einen Strom auf eine gewisse Strecke in zwei Zweige zertheilt, und beide Zweige durch einen Querdraht, wie durch eine Brücke, verbunden denkt. Man hat dann vier Zweigpunkte, und zwischen ihnen sechs Strombahnen, die, wenn die Widerstände in ihnen und die elektromotorische Kraft in der Hauptbahn bekannt sind, unwillkührlich die Frage nach den entsprechenden sechs Stromstärken und dem Gesammtwiderstand des Zweigsystems hervorrufen müssen.

Es sind etwa zwei Jahre, dafs Prof. W. Weber, in Leipzig, mich auf die Complication der Lösung schon dieser Aufgabe aufmerksam machte, und mir zugleich für den eben genannten Gesammtwiderstand den analytischen Ausdruck mittheilte. Der Gegenstand hatte damals nur ein rein theoretisches Interesse. Nicht lange darauf erschien indefs die Abhandlung des Hrn. Wheatstone [2]), in welcher eine Combination, wie die erwähnte, als Differential-Galvanometer beschrieben und empfohlen wird. Bald hernach hatte

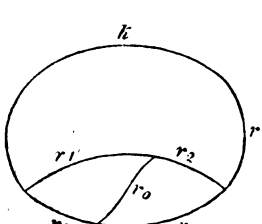
1) Annalen, Bd. 54, S. 160.

2) Ebendaselbst, Bd. 62, S. 535.

Digitized by Google

ich Gelegenheit diese Vorrichtung zu prüfen, und sie in der That in mancher Beziehung vorzüglicher zu finden, als das Becquerel'sche Galvanometer mit zwei Drähten, dessen ich mich bisher zur Bestimmung des Widerstandes in der Sinusbussole, und der Schrauben und Klemmen des Widerstandsmessers bedient hatte [1]). Der practische Gebrauch, den die genannte Combination hiedurch erhielt, mufste nun auch eine detaillirte Theorie derselben wünschenswerth erscheinen lassen. Ich bat also Prof. Weber, mir die noch fehlenden Ausdrücke, nebst deren Herleitung, mitzutheilen, was dann auch sofort geschah.

Seitdem hat Hr. Kirchhoff, zu Königsberg, am Schlusse seines lesenswerthen Aufsatzes »*über den Durchgang eines elektrischen Stroms durch eine Ebene*«, eine Methode angedeutet, nach welcher die bei linearer Verzweigung elektrischer Ströme vorkommenden Probleme in allgemeinster Weise gelöst werden können [2]). Diese aus Ohm's Spannungs-Principien abgeleitete Methode, die als ein reeller Fortschritt der theoretischen Galvanometrie zu betrachten ist, gewährt für den vorliegenden Fall sogar eine kürzere Lösung, als die nur specielle des Prof. Weber, und macht diese also in gewisser Beziehung entbehrlich. Nichts destoweniger scheint mir eine Veröffentlichung derselben auch jetzt nicht ohne Nutzen zu seyn, da sie auf keine anderen Sätze gestützt ist, als die bisher angewandten. Ich werde mir also, mit Bewilligung ihres Urhebers, erlauben, sie hier kurz auseinanderzusetzen, und dann die Lösung nach Kirchhoff's Methode daran reihen.



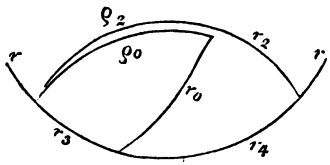
Die Aufgabe ist: In nebenstehender Drahtcombination, welche bei k eine elektromotorische Kraft einschliefst, und in welcher die Widerstände zwischen den vier Zweigpunkten respective durch r, r_1, r_2, r_3, r_4, r_0 bezeichnet sind, zu be-

1) Monatsberichte der Academie 1844, S. 299.
2) Annalen, Bd. 64, S. 497.

Digitized by Google

stimmen: die entsprechenden Intensitäten $i, i_1, i_2, i_3, i_4, i_0$, und den aus den Widerständen r_1, r_2, r_3, r_4, r_0 entspringenden Gesammtwiderstand R.

Zu dem Ende denke man sich einen der Seitendrähte des krummlinigen Vierecks, z. B. den vom Widerstand r_1, gespalten, und den abgespaltenen Theil mit dem Querdraht verknüpft, völlig getrennt von den Seitendrähten. Es kommt dann darauf an, die Spaltung so vorzunehmen, dafs sie in dem Widerstande des Systems und den einzelnen Intensitäten keine Aenderung hervorbringt [1]). Diefs geschieht nun, wenn die Widerstände der beiden Drähte, in welche der Draht vom Widerstand r_1 zerspalten worden ist, mit ϱ_2 und ϱ_0 bezeichnet werden, durch die folgenden acht Bedingungsgleichungen, zu deren Verständnifs es keiner Erläuterung bedürfen wird:



$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_0} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

$$i_1 = i_2 + i_0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

$$i_2 \varrho_2 = i_0 \varrho_0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

$$i_4 = i_3 + i_0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

$$i_3 r_3 = i_0 (r_0 + \varrho_0) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

$$i = i_2 + i_4 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

$$i_2 (r_2 + \varrho_2) = i_4 \left(r_4 + \frac{r_3 (r_0 + \varrho_0)}{r_3 + r_0 + \varrho_0} \right) \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_2 + \varrho_2} + \frac{1}{r_4 + \dfrac{r_3 (r_0 + \varrho_0)}{r_3 + r_0 + \varrho_0}} \quad \ldots \ldots \quad (8).$$

---

1) Beiläufig stehe hier folgende Bemerkung. Hat man einen Draht vom Widerstand r, der sich in zwei Drähte von den Widerständen r', r'' verzweigt, und es fragt sich, in welche Widerstände ϱ' und ϱ'' man den Draht r zerspalten könne, ohne dafs dadurch der gesammte Widerstand des Systems geändert wird, so ergeben die beiden, wie leicht ersichtlich, hier zu erfüllenden Bedingungen:

$$r + \frac{r' r''}{r' + r''} = \frac{(r' + \varrho')(r'' + \varrho'')}{r' + \varrho' + r'' + \varrho''} \quad ; \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{\varrho'} + \frac{1}{\varrho''},$$

dafs seyn mufs:

$$\varrho' = \frac{r}{r''} \cdot (r' + r'') \text{ und } \varrho'' = \frac{r}{r'} (r' + r'') \text{ also } \frac{\varrho'}{\varrho''} = \frac{r'}{r''}.$$

Digitized by Google

Durch Elimination ergeben sich hieraus zunächst für die beiden Hülfsgröfsen die Ausdrücke:

$$\varrho_2 = \frac{r_3(r_2+r_4)+r_0(r_3+r_4)}{r_4(r_1+r_3)+r_0(r_3+r_4)} \cdot r_1$$

$$\varrho_0 = \frac{r_3(r_2+r_4)+r_0(r_3+r_4)}{r_3 r_2 - r_4 r_1} \cdot r_1$$

und dann ferner:

$$R = \frac{r_1 r_3(r_2+r_4)+r_2 r_4(r_1+r_3)+r_0(r_1+r_2)(r_3+r_4)}{(r_2+r_4)(r_1+r_3)+r_0(r_1+r_2+r_3+r_4)} = \frac{\rho}{\omega} \quad (9)$$

$$i = \frac{k}{r+R} = \frac{k}{r+\frac{\rho}{\omega}} = \frac{\omega}{r\omega+\rho} \cdot k \quad (10)$$

$$i_1 = \frac{r_3(r_2+r_4)+r_0(r_3+r_4)}{r\omega+\rho} \cdot k \quad (11)$$

$$i_2 = \frac{r_4(r_1+r_3)+r_0(r_3+r_4)}{r\omega+\rho} \cdot k \quad (12)$$

$$i_3 = \frac{r_1(r_2+r_4)+r_0(r_1+r_2)}{r\omega+\rho} \cdot k \quad (13)$$

$$i_4 = \frac{r_2(r_1+r_3)+r_0(r_1+r_2)}{r\omega+\rho} \cdot k \quad (14)$$

$$i_0 = \frac{r_3 r_2 - r_4 r_1}{r\omega+\rho} \cdot k \quad (15)$$

Nach der Kirchhoff'schen Methode hat man erstlich in den einzelnen Continuis, die in der Combination enthalten sind, herumzugehen, die algebraische Summe der Producte aus den Intensitäten in die Widerstände zu nehmen, und sie entweder gleich der Kraft k oder, falls in einem Continuum keine Kraft vorhanden ist, gleich Null zu setzen; dann zweitens die Intensitäten der Ströme algebraisch zu summiren und gleich Null zu setzen. Die Unsicherheit, in die man dabei rücksichtlich der Zeichengebung gerathen kann, hebt sich, wenn man zuvor *eine* Stromesrichtung durch das ganze System als positiv annimmt. Für den vorliegenden Fall, wo drei Continua vorhanden sind, entspringen auf diese Weise folgende sechs Gleichungen:

$$i\,r + i_1 r_1 + i_2 r_2 = k \quad (I)$$

$$i_1 r_1 + i_0 r_0 - i_3 r_3 = 0 \quad (II)$$

$$i_2 r_2 - i_4 r_4 - i_0 r_0 = 0 \quad (III)$$

$$i_0 = i_1 - i_2 \quad (IV)$$

$$i_4 = i - i_2 \quad (V)$$

$$i_3 = i - i_1 \quad (VI)$$

Digitized by Google

aus welchen, durch Elimination, für die sechs Intensitäten ganz die früheren Werthe hervorgehen, und auch R gefunden wird, indem man für i einen Bruch erhält, dessen Nenner kein anderer als $r+R$ seyn kann.

Die in den Gleichungen (9) bis (15) enthaltenen Ausdrücke geben zu verschiedenen Folgerungen Anlafs.

So zunächst in Bezug auf den Werth von R. Wenn darin $r_0=0$ gesetzt wird, reducirt er sich auf:

$$R=\frac{r_1 r_3}{r_1+r_3}+\frac{r_2 r_4}{r_2+r_4},$$

offenbar der Widerstand zweier aus den Drähten $r_1 r_3$ und $r_2 r_4$ gebildeter Oehsen. Setzt man $r_0=\infty$, so erhält man:

$$R=\frac{(r_1+r_2)(r_3+r_4)}{r_1+r_2+r_3+r_4},$$

d. h. den Widerstand einer aus den Drähten (r_1+r_2) und (r_3+r_4) gebildeten Oehse. Nimmt man überdiefs an $r_2=nr_1$ und $r_4=nr_3$, so reducirt sich der Ausdruck auf:

$$R=\frac{(1+n)r_1 r_3}{r_1+r_3},$$

auf denselben Werth kommt R zurück, wenn man, ohne $r_0=\infty$ zu setzen, sogleich annimmt $r_2=nr_1$ und $r_4=nr_3$.

Bei dieser Annahme reducirt sich aber i_0 auf Null, so gut wie im Fall $r_0=\infty$, weil dann $v=\infty$ und $\omega=\infty$. Sobald also die Stromstärke im Querdraht Null wird, gleichviel auf welche Weise, hat dieser auf R keinen Einflufs.

Setzt man Kürze halber die Gleichung (9) unter die Form:

$$R=\frac{a+r_0 b}{d+r_0 c},\quad \text{also falls } r_0=\infty,\ R=\frac{b}{c}$$

und nennt δ die Differenz:

$$\frac{a+r_0 b}{d+r_0 c}-\frac{b}{c}=\frac{ac-bd}{(d+r_0 c)c},$$

so ergiebt sich, dafs δ oder $ac-bd$ niemals eine positive Gröfse ist, folglich dafs der Werth von R durch Unendlichsetzung von r_0 vergröfsert wird, oder dafs der Widerstand des Systems mit dem Querdrahte, so lange in diesem Querdraht ein Strom vorhanden, kleiner ist, als ohne denselben. Eben so läfst sich zeigen, dafs er durch Annullirung von r_0 verringert wird.

Digitized by Google

Aus den Stromstärken (10) bis (15) ergeben sich ferner:

$$i_6 = i_1 - i_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$i_6 = i_4 - i_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

$$i_6 r_6 = i_2 r_2 - i_4 r_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$i_6 r_6 = i_3 r_3 - i_1 r_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Relationen, die hier als Folgerungen auftreten, während bei der Kirchhoff'schen Methode von ihnen ausgegangen wird.

Endlich hat man auch noch, aufser mehren ähnlichen Verhältnissen:

$$\frac{i_6}{i} = \frac{r_3 r_2 - r_4 r_1}{\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Anlangend i_0 oder die Intensität im Querdraht, welche im Wheatstone'schen Differentialgalvanometer als Anzeigerin der Gleichheit zweier Widerstände benutzt wird, so sieht man aus der Gleichung (15), übereinstimmend mit der Erfahrung, dafs sie Null, positiv oder negativ seyn kann, je nach dem Zeichen der Differenz $r_3 r_2 - r_4 r_1$, und zugleich erhellt, dafs sie in den beiden letzteren Fällen desto gröfser ist, je gröfser k und je kleiner $r\omega + v$. Es läfst sich daraus indefs kein rechter Vergleich dieses Differentialgalvanometers mit dem Becquerel'schen ableiten, da die Empfindlichkeit beider Instrumente nicht von denselben Elementen bedingt wird.

Wiewohl die vorstehenden Herleitungen auf Principien beruhen, deren Richtigkeit keinem Zweifel unterliegen kann, so schien es doch uns beiden, Prof. Weber und mir, interessant, einige Messungen anzustellen, um zu sehen, wie weit die Erfahrung mit der Theorie übereinstimmen würde.

Prof. Weber bediente sich hiezu der magneto-elektrischen Ströme. Er stellte die Messungen an zwei Tagen an, mit einem Bifilarmagnetometer, der eine Schwingungsdauer von 38 Secunden hatte, und mit einem sehr starken Dämpfer versehen war. In der Mitte jeder Schwingung wurde eine Drahtrolle schnell über einen starken Magnetstab weggeschoben, und dadurch ein Strom inducirt, welcher, indem er durch den Multiplicator des Bifilarmagne-

Digitized by Google

tometers ging, der schwingenden Magnetnadel gleichsam einen Stofs ertheilte, in der Richtung, in welcher dieselbe sich bewegte. Schon nach drei oder vier solcher Stöfse erreichte der Schwingungsbogen sein Maximum, indem von nun an jeder Stofs gerade den Verlust an Bewegung ersetzte, welchen die Nadel während der Schwingung durch den Dämpfer erlitt. Dieser Maximum-Werth des Schwingungsbogens kann vortrefflich als Maafs des inducirten Stroms gebraucht werden, weil man denselben sehr genau bestimmen kann, wenn man das Mittel aus mehren Wiederholungen nimmt.

Nachstehende Tafel giebt die Stromstärken oder Tangenten der immer sehr kleinen Schwingungen, ausgedrückt in Skalentheilen, für den Fall, dafs entweder blofs der mit r bezeichnete, vereinte Widerstand des Inductor- und Multiplicatordrahts, oder noch dazu lange Kupferdrähte, und somit die Widerstände $r+r_1$, $r+r_2$, $r+r_3$, $r+r_4$, $r+r_0$, $r+R$ in die Kette eingeschaltet waren. Von den Messungen beim Widerstande r ist die in Spalte I am ersten und die in VII am zweiten Tage gemacht:

No. des Schwingungsbogens.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	Intensitäten							
	r	$r+r_1$	$r+r_3$	$r+r_2$	$r+r_4$	$r+r_0$	r	$r+R$
4	553,0	463,0	385,0	418,0	413,25	482,0	555,5	423,8
5	553,5	462,7	385,0	418,0	413,25	482,0	555,5	423,8
6	553,0	462,15	384,5	418,0	413,25	481,75	555,0	423,15
7	552,5	461,85	384,5	418,0	413,5	481,0	555,0	422,75
8	552,5	461,65	384,0	418,0	413,25	480,25	555,5	422,10
9	552,0	462,10	383,5	417,5	412,75	480,0	555,75	422,90
10	551,0		383,5	417,0	412,5	480,5	555,75	423,25
11	550,5		383,0	417,0	412,75	481,5	555,50	423,30
12	551,5		383,5	417,0	412,9	481,25	555,05	423,15
13	552,5			416,5	412,8	480,25	555,10	
Mittel	552,15	462,24	384,06	417,50	413,02	481,05	555.36	423,14

Da bei allen Messungen die elektromotorische Kraft dieselbe blieb, so hat man hienach gemäfs dem Ohm'schen Gesetze, wenn man überdiefs den Mittelwerth der Spalten I und VII, d. h. 553,75 zum Grunde legt, folgende Ausdrücke:

Digitized by Google

$$\frac{k}{r} = 553{,}75 \qquad \frac{k}{r+r_3} = 384{,}06$$

$$\frac{k}{r+r_1} = 462{,}24 \qquad \frac{k}{r+r_4} = 413{,}02$$

$$\frac{k}{r+r_2} = 417{,}50 \qquad \frac{k}{r+r_0} = 481{,}05.$$

Hieraus ergeben sich:

$$r_1 = 0{,}1979 \cdot r$$
$$r_2 = 0{,}3263 \cdot r$$
$$r_3 = 0{,}4418 \cdot r$$
$$r_4 = 0{,}3407 \cdot r$$
$$r_0 = 0{,}1511 \cdot r.$$

Mittelst dieser Werthe findet man durch Gleichung (9):

$$R = 0{,}30675 \cdot r.$$

Die Messung gab:

$$\frac{k}{r} = 553{,}75 \text{ und } \frac{k}{r+R} = 423{,}14.$$

Darnach ist:

$$R = 0{,}30867 \cdot r,$$

was zur Genüge mit der Theorie übereinstimmt.

Die von mir selbst angestellten Messungen wurden mit Hülfe des Stroms einer kleinen Grove'schen Batterie von drei Elementen ausgeführt, und da der Widerstand R bereits hinlänglich von Prof. Weber geprüft worden war, so richtete ich mein Augenmerk hauptsächlich auf die Intensitäten in den verschiedenen Zweigen der Combination. Ich bestimmte daher nicht den wesentlichen Widerstand der Batterie, und was sich also als r in der folgenden Tafel aufgeführt findet, ist blofs eine zusätzliche Drahtlänge, und nicht der volle Widerstand des ungetheilten Stroms. Als Drähte der Combination dienten sämmtlich die meines Widerstandsmessers, dem ich schon seit längerer Zeit die Einrichtung gegeben habe, dafs man daran über acht Drähte, jeden von 100 Par. Zoll Länge, verfügen und sie mit Leichtigkeit nach Belieben combiniren kann. Nachdem sechs dieser Drähte auf die für das vorliegende Problem geeignete Weise mit einander combinirt und mit der Batterie verknüpft worden, wurden der Reihe nach in jeden derselben die Sinusbussole eingeschaltet, und dabei jedesmal die Drahtlänge um so viel verkürzt, als der zuvor ausgemittelte Widerstand dieses Instruments betrug.

Digitized by Google

Nachstehende Tafel giebt die Widerstände dieser Drähte, und darunter die in denselben gemessenen Stromstärken.

	Intensitäten in:					
Zeit.	$r=50{,}2$.	$r_2=16{,}4$.	$r_1=8{,}2$.	$r_3=60{,}2$.	$r_5=40{,}2$.	$r_4=10{,}2$.
10h 53′	49° 6′					
11h 3		19° 0′				
6	49° 4′					
11		18° 56′				
14	49° 3′					
17		18° 57′				
22	49° 5′					
36						29° 48′
46					15° 14′	
54				10° 5′		
12h 2′			36° 2′			
7	49° 14′					
11		19° 1′				
19			36° 2′			
26					15° 11′	
32				9° 54′		
38						29° 51′
45	49° 11′					
50		19° 1′				

In wiefern die Messungen mit der Theorie übereinstimmen, mag aus folgenden Vergleichen erhellen:

Nach (2), (4) und (6) mufs seyn $i_1+i_3=i_2+i_4=i$. Nun war:

$$i_1=\sin 36°\ 2'=0{,}58826$$
$$i_3=\sin\ 9°\,54'=0{,}17193$$
$$0{,}76019=\sin 49°\,29'$$
$$i_2=\sin 15°\,11'=0{,}26191$$
$$i_4=\sin 29°\,51'=0{,}49773$$
$$0{,}75964=\sin 49°\,26'.$$

Diese Resultate stimmen unter sich so gut wie vollkommen, sind aber im Mittel um 15 Minuten gröfser als das Mittel 49° 12′,5 der beiden zuletzt gemessenen Werthe von i.

Ferner hat man nach (16) und (17) $i_0=i_1-i_2=i_4-i_3$. Die Messung gab:

$$i_1=\sin 36°\ 2'=0{,}58826$$
$$i_2=\sin 15°\,11'=0{,}26191$$
$$0{,}32635=\sin 19°\,3'$$

Digitized by Google

$$i_4 = sin\ 29^\circ\ 51' = 0{,}49773$$
$$i_3^2 = sin\ 9^\circ\ 54' = 0{,}17193$$
$$0{,}32580 = sin\ 19^\circ\ 1'.$$

Fast volle Uebereinstimmung unter sich und mit der Theorie.

Nach den Gleichungen (18) und (19) mufs seyn:

$$i_0 r_0 = i_2 r_2 - i_4 r_4 = i_3 r_3 - i_1 r_1.$$

Aus den Messungen geht hervor:

$$i_0 r_0 = 5{,}34$$
$$i_2 r_2 - i_4 r_4 = 5{,}47$$
$$i_3 r_3 - i_1 r_1 = 5{,}63$$

so wie:

$$i_2 r_2 + i_1 r_1 = 15{,}38$$
$$i_4 r_4 + i_3 r_3 = 15{,}53$$

wenigstens keine erhebliche Differenz.

Ferner giebt die Gleichung (20) mit Hülfe der Werthe von $r_3 r_2 - r_4 r_1$ und ω, die respective sind 2336,40 und 5395,68:

$$i_0 = 19^\circ\ 7',5 \text{ und } 19^\circ\ 5',5,$$

je nachdem man für i den letzten oder das Mittel aus den vier ersten der gemessenen Werthe von i zum Grunde legt.

Der direct gemessene Werth war:

$$i_0 = 19^\circ\ 1' \text{ und } 18^\circ\ 58'.$$

Endlich ist durch obige Messungen auch noch eine Prüfung am Werthe von R möglich, obgleich diefs nicht unmittelbar in Absicht lag. Es ist nämlich nach den Gleichungen (10) und (I):

$$iR = i_1 r_1 + i_2 r_2 = i_3 r_3 + i_4 r_4.$$

Die Seite 281 angeführten Werthe von r_1, r_2, r_3, r_4, r_0 liefern:

$$R = \frac{v}{w} = \frac{108806{,}896}{5395{,}68} = 20{,}165,$$

und aus den Messungen ergiebt sich:

$$i_1 r_1 + i_2 r_2 = 15{,}38 \text{ und } i_4 r_4 + i_3 r_3 = 15{,}53.$$

Dividirt man nun das Mittel 15,45 dieser Zahlen durch $sin\ 49^\circ\ 11'$, als den letzten Werth der Messungen von i, so bekommt man:

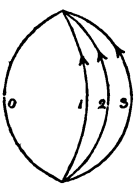
$$R = 20{,}41.$$

Wenn man erwägt, wie viele Fehler bei dieser Art von Messungen möglich sind, welchen Schwankungen selbst die

Digitized by Google

besten galvanischen Ströme unterliegen, erwägt, dafs hier die Batterie während ihrer zweistündigen Wirksamkeit 19 Mal geöffnet und geschlossen wurde, so glaube ich kann der erlangte Grad von Uebereinstimmung mit der Theorie nur als genügend betrachtet werden, obgleich ich andererseits nicht zweifle, dafs, wenn es erforderlich wäre, sich auch noch ein höherer Grad von Genauigkeit in obigen Messungen erreichen liefse.

Zusatz. Ein wesentlicher Vorzug der Kirchhoff'schen Methode besteht darin, dafs sie, im Fall mehre elektromotorische Kräfte in den verschiedenen Zweigen der Combination enthalten sind, die Berechnung der partiellen Ströme jeder dieser Kräfte und deren Superposition überflüssig macht, und sogleich die effectiven Stromstärken finden läfst, wodurch denn die Aufgabe sehr vereinfacht wird.



So z. B. hat man für den früher von mir behandelten Fall (Ann. Bd. 54, S. 160), wo mehre Ketten 1, 2, 3... durch einen gemeinschaftlichen Draht geschlossen angenommen werden, wo also in einem System mit zwei Zweigpunkten mehre elektromotorische Kräfte enthalten sind, nach der dort gebrauchten Bezeichnung unmittelbar die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} Jr + J'r' &= k' \\ Jr + J''r'' &= k'' \\ Jr + J'''r''' &= k''' \\ &\cdots\cdots\cdots \\ J' + J'' + J''' + \ldots &= J \end{aligned}$$

woraus durch Elimination sogleich die a. a. O., S. 178, gegebenen Ausdrücke für die gesuchten Stromstärken hervorgehen. Die Identität der nach beiden Methoden erhaltenen Ausdrücke rechtfertigt zugleich das Princip der Superposition der Partialströme.

Poggendorff.

Digitized by Google

XV. *Ob die Capillarität ein elektrisches Phänomen sey?*

Prof. Draper zu New-York glaubt diese Frage bejahend beantworten zu dürfen, und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1) Glasplatten, die aneinanderhaften, erweisen sich, nach der Trennung, elektrisch, die eine positiv, die andere negativ.

2) Gießt man in ein Uhrglas etwas Quecksilber, bringt auf dieses einen Tropfen Wasser, berührt das Quecksilber mit dem negativen Poldraht einer Volta'schen Batterie, und den Tropfen mit dem positiven, so erfolgt, im Moment der letzten Berührung, eine Ausbreitung des Tropfens zu einer kreisrunden Fläche, die das Quecksilber benäßt.

3) Schüttet man Quecksilber in eine U-förmige Röhre, von deren Armen der eine 0,5 und der andere 0,1 Zoll im Durchmesser hält, so steht es bekanntlich, vermöge der Capillarität, in dem engen Arme viel tiefer als im weiten. Nun gieße man in den engen Arm bis zu einer kleinen Höhe Wasser, berühre dieses mit dem positiven Poldraht einer Volta'schen Batterie, und das Quecksilber des weiten Arms mit dem negativen. Augenblicklich wird das Quecksilber im engen Arme steigen. (*Phil. Mag., Vol. XXVI, p.* 185.)

Digitized by Google

XVI. *Bemerkungen über die Zusammensetzung der phosphorichten und unterphosphorichten Säure; von Heinrich Rose.*

Vor einiger Zeit hatte Hr. Wurtz eine Ansicht über die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure bekannt gemacht, nach welcher er dieselbe nicht für eine Oxydationsstufe des Phosphors hält, sondern für das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, PH^2.

Ich hatte mir erlaubt gegen diese Ansicht einige Bemerkungen zu machen, und zu zeigen gesucht, dafs die ältere Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure so lange für die wahrscheinlichere zu halten sey, bis neue Gründe die Unhaltbarkeit derselben erweisen würden [1]).

Hr. Wurtz hat in neuerer Zeit seine Ansicht über die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure in sofern modificirt, als er sie jetzt für eine Säure hält, die zu demselben chemischen Typus wie die Phosphorsäure gehört, und wie diese aus sechs elementaren Atomen besteht, indem er das, was man bisher für ein Doppelatom Phosphor, $\dot{P}$, hält, mit sehr vielen Chemikern jetzt für ein einfaches Atom annimmt. Indem er die zwei zur Existenz der unterphosphorichtsauren Salze nothwendigen Atome Wasser als zur Zusammensetzung der Säure gehörend betrachtet, sieht er dieselbe als aus $P+3O+2H(=\dot{P}+2\dot{H})$ bestehend an. Die unterphosphorichte Säure ist nach ihm also eine Art Phosphorsäure, in welcher zwei Atome Sauerstoff durch zwei (Doppel-) Atome Wasserstoff ersetzt sind [2]).

Diese Ansicht dehnt er jetzt auf die Zusammensetzung der phosphorichten Säure aus, welche er auch als zu demselben chemischen Typus gehörend betrachtet, wie die unterphosphorichte Säure und die Phosphorsäure. Er nimmt in den Salzen der phosphorichten Säure nur ein Atom Was-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 58, S. 301.
2) *Comptes rendus*, 27. *Oct.* 1845.

Digitized by Google

ser an, betrachtet dasselbe als zur Existenz der Säure gehörig, und sieht die Zusammensetzung derselben als aus $\dddot{P}+4O+H(=\dddot{P}+\dot{H})$ bestehend an. Die phosphorichte Säure ist nach ihm also eine Phosphorsäure, in welcher ein Atom Sauerstoff durch ein (Doppel-) Atom Wasserstoff ersetzt ist.

Ich habe in früheren Zeiten, im Jahre 1827, eine ausführliche Arbeit über die phosphorichtsauren Salze, namentlich auch über die Zersetzungsproducte, die sie bei höherer Temperatur bilden, bekannt gemacht [1]). Aus dieser geht hervor, dafs in der That einige phosphorichtsaure Salze, wie namentlich das phosphorichtsaure Bleioxyd, Zinnoxydul und Manganoxydul, ein Atom Wasser enthalten, das in ihnen nicht wie Krystallwasser betrachtet und aus ihnen wie solches nicht abgeschieden werden kann. Aber die meisten neutralen phosphorichtsauren Salze enthalten zwei solcher Atome Wasser. Man kann also mit gröfserem Rechte zur Zusammensetzung der phosphorichten Säure die Elemente von zwei Atomen Wasser als von einem gehörend betrachten. Ist aber diefs der Fall, so kann die Ansicht, die Hr. Wurtz aufgestellt hat, schon aus diesem Grunde nicht als die richtige betrachtet werden.

Ich habe freilich nicht nachgewiesen, ob aus den phosphorichtsauren Salzen mit zwei Atomen Wasser durch eine lange anhaltende, möglichst erhöhte Temperatur, bei welcher die Salze noch nicht zersetzt werden, das eine Atom ausgetrieben werden kann; aber beim Erhitzen in einer Retorte geben diese Salze kein Wasser, wenn sie nicht, aufser jenen zwei Atomen Wasser, noch Krystallwasser enthalten, wie diefs häufig der Fall ist, sondern es entweicht aus ihnen nur Wasserstoffgas, und es bleibt ein phosphorsaures Salz, das die zwei Atome Base des zersetzten phosphorichtsauren enthält, zurück. Der ganze Sauerstoffgehalt des Wassers hat die phosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. $\dddot{P}+2\dot{R}+2\dot{H}=(\ddddot{P}+2\dot{R})+2\dot{H}$. Das entwichene

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 9, S. 23.

Digitized by Google

Wasserstoffgas ist in manchen Fällen vollkommen rein, manchmal enthält es sehr geringe Spuren von Phosphorwasserstoffgas. Nur wenn die phosphorichtsauren Salze mit einem Atom Wasser, wie z. B. das phosphorichtsaure Bleioxyd, geglüht werden, ist das entweichende Wasserstoffgas mit vielem Phosphorwasserstoffgas gemengt; es bleibt dann aber auch ein phosphorsaures Salz zurück, das weniger Phosphorsäure wie im ersten Falle hat. 5 Atome des phosphorichtsauren Salzes oder $5(\dddot{P}+2\dot{R}+\dot{H})$ geben $4\dddot{P}+10\dot{R}$, und es entwickelt ein Gemenge von PH^3 und $2H$, welches man vielleicht für eine besondere Wasserstoffverbindung des Phosphors, $P+5H$, halten könnte.

Aus der Abhandlung des Hrn. Wurtz geht nicht hervor, ob es ihm geglückt ist, alle phosphorichtsauren Salze im neutralen Zustande mit einem Atom Wasser darzustellen. Er sagt, dafs dieselben *mindestens* ein Atom Wasser enthalten müfsten.

Es finden indessen noch andere Gründe statt, welche die Ansicht des Hrn. Wurtz, dafs in den verschiedenen Säuren des Phosphors ein Atom Sauerstoff durch ein (Doppel-) Atom Wasserstoff ersetzt werden könne, minder wahrscheinlich machen.

In neueren Zeiten haben mehrere deutsche Chemiker, namentlich Leopold Gmelin, bei der Ausarbeitung der neuesten Auflage seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie, so wie auch Liebig und dessen Schüler, angefangen die Atomengewichte des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors, des Broms, des Jods und des Fluors für doppelt so grofs anzunehmen, als es Berzelius gethan hat, und die französischen Chemiker sind fast alle diesem Beispiele gefolgt. Diese Annahme hat in der That so viele Wahrscheinlichkeiten für sich, dafs die Uebereinstimmung so vieler Chemiker in dieser Hinsicht nicht auffallen kann.

Berzelius hat indessen fortgefahren seine alten Atomengewichte beizubehalten, und die Gründe, die er dafür angiebt, sind so gewichtig, dafs sie sich nicht gut widerlegen lassen. Er macht in der neuesten Auflage seines Hand-

Digitized by Google

buchs der Chemie (Bd. 3, S. 1167) darauf aufmerksam, dafs aus der Isomorphie der überchlorsauren und der übermangansauren Salze folgere, dafs ein Doppelatom Chlor, Cl, ein Doppelatom Mangan, Mn, ersetzen könne. Da aber Mangan mit Eisen und mit Chrom in seinen Verbindungen, namentlich in den sogenannten Alaunen, isomorph ist, und das Chrom in den chromsauren Salzen gleiche Form mit dem Schwefel in den schwefelsauren Salzen hat, so folgt, dafs ein einfaches Atom Chlor ein Atom Schwefel ersetzen kann. Wenn aber die Ueberchlorsäure aus einem Doppelatom Chlor mit 7 Atomen Sauerstoff besteht, so enthält die unterchlorichte Säure auf dieselbe Menge Chlor 1 Atom Sauerstoff, und da sie aus 2 Vol. Chlor und aus 1 Vol. Sauerstoff besteht, so folgt, dafs die Volume beider Elemente den einfachen Atomen entsprechen. — Da es ferner durch vielfältig wiederholte Versuche bei den organischen Körpern erwiesen zu seyn scheint, dafs in denselben Wasserstoff durch gleiche Volume von Chlor ersetzt werden kann, so folgt hieraus, dafs ein einfaches Atom Wasserstoff, und nicht ein Doppelatom desselben, ein Atom Sauerstoff (oder Schwefel) vertreten könne.

Wenn von der Ersetzung eines Atoms von einem Element durch einen Atom eines andern in einem sogenannten chemischen Typus die Rede ist, so kann das nicht anders gemeint seyn, als dafs die neue Verbindung unter gewissen Umständen mit der ersten isomorph seyn kann. In diesem Sinne kann also in einem chemischen Typus ein Atom Sauerstoff nicht durch ein Doppelatom Wasserstoff ersetzt werden, sondern wenn ja eine solche Ersetzung stattfinden sollte, was übrigens sehr unwahrscheinlich zu seyn scheint, so müfste dazu nur ein einfaches Atom vom Wasserstoff erfordert werden.

Wenn wir auch bisweilen Folgerungen solcher Art nicht durch die Erfahrung bestätigt sehen, wenn bei Ersetzungen eines Körpers durch einen andern in Verbindungen ein Element, wie Kalium, durch ein zusammengesetztes Radical, wie Ammonium, vertreten werden kann, so darf man doch

Digitized by Google

doch andererseits in den Säuren des Phosphors nicht eher die Ersetzung eines Atoms Sauerstoff durch ein Doppelatom Wasserstoff annehmen, als bis recht triftige Gründe dafür sprechen.

Ansichten dieser Art sind es auch gewesen, die mich bis jetzt noch nicht haben überzeugen können, dafs ein Doppelatom Chlor ein Atom Sauerstoff in Verbindungen vertreten könne. Man hat daher noch gute Gründe, die flüchtigen Verbindungen des Chlorids, des Chroms, des Wolframs, des Molybdäns und des Schwefels mit den ihnen entsprechenden Säuren nicht als Säuren anzusehen, in welchen das dritte Atom Sauerstoff durch ein Doppelatom von Chlor ersetzt ist. Eben so müssen die sogenannten basischen Chlorverbindungen für Verbindungen eines Chlorids mit einem Oxyd, und nicht für Oxyde angesehen werden, in welchen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten wird. Auch kennt man, meines Wissens, kein Oxyd eines Metalls, das eine ähnliche Form, wie das ihm entsprechende Chlorid hat [1]), und die basischen Chloride, die in der Natur krystallisirt und im wasserfreien Zustand vorkommen, haben weder die Form des in ihrer Zusammensetzung enthaltenen Chlorids, noch die des Oxyds.

Es scheint daher noch ferner nothwendig zu seyn, die Aequivalente von Chlor und von Wasserstoff von den Atomen dieser Elemente zu unterscheiden.

1) Das Kupferoxydul, Cu, hat als Rothkupfererz eine Form (reguläres Octaëders), die zu demselben Krystallisationssystem gehört, wie die Form des Kupferchlorürs, Cu Cl (reguläres Tetraëder), doch gehören beide Formen zu dem regulären Krystallisationssystem.

Digitized by Google

XVII. *Ueber Faraday's neueste Entdeckung, die Polarisationsebene eines Lichtstrahls durch einen kräftigen Elektromagneten abzulenken.*

Die höchst wichtige Entdeckung des genialen englischen Naturforschers Faraday, zufolge welcher die Polarisationsebene eines durch die Axe einer hohlen elektromagnetischen Spirale hindurchgeleiteten, oder nahe bei dieser Axe vorbeigeleiteten polarisirten Lichtstrahls, von dem Elektromagneten zum *Rotiren* gebracht und bald *links*, bald *rechts* gedreht werden könne, je nachdem der die Spirale durchlaufende elektrische Strom seine Richtung vom Centrum nach der Peripherie zu, oder umgekehrt nimmt, hat, seit ihrer Bekanntwerdung durch das »*Athenäum*« vom 8. Nov., und durch den »*Rheinischen Beobachter*« vom 7. Dec. 1845 gewifs alle Physiker Deutschlands und Europa's mit inniger Freude erfüllt. Ein Jeder wird sich, ausgerüstet mit den mannichfaltigsten optischen, elektrischen und magnetischen Apparaten, trotz aller in jenen kurzen Referaten obschwebenden Dunkelheit, bestrebt haben, das Factum selbst durch Autopsie sogleich kennen zu lernen, aber dabei sicherlich, in Folge eben jener dunkeln Angaben, auf Schwierigkeiten gestofsen seyn, die den Einen vielleicht entmuthigt, den Andern zum Zweifeln, die gröfste Zahl aber wohl zum ruhigen Abwarten detaillirterer, von dem Entdecker selbst herstammender Nachrichten und Angaben gestimmt haben werden. Da mir es nun, nach mannichfach abgeänderten Verfahrungsweisen, endlich gestern Abend im Kreise der Mitglieder unseres physikalischen Vereins gelungen, die schöne Entdeckung Faraday's auf das Entschiedenste zu verificiren, so beeile ich mich, durch diese Zeilen meinen Collegen die Art und Weise in aller Kürze anzudeuten, wonach ich mich eines so günstigen Resultates zu erfreuen gehabt, ohne dadurch im Entferntesten den gewifs bald erfolgenden specielleren Mittheilungen des Entdeckers vor-

Digitized by Google

greifen oder seinem Verdienste irgendwie nahe treten zu wollen. Ich beschränke mich daher hier nur auf die einfache Angabe der Construction der von mir in Anwendung gebrachten Apparate und der Art und Weise, wie ich verfahren, einen polarisirten Lichtstrahl, *mittelst eines Elektromagneten*, sichtbar und verschwinden zu machen, und seine Polarisationsebene zum Rotiren zu bringen. Zu dem Ende nehme man einen gewöhnlichen, zur Untersuchung für *Flüssigkeiten* dienenden Circular-Polarisationsapparat mit zwei horizontal liegenden achromatisirten Nicol'schen Prismen, zwischen denen sich bekanntlich eine gewöhnlich 2 bis 3 Linien weite und 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Enden mit Glasplatten verschlossene Messingröhre zur Aufnahme der auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Flüssigkeiten befindet (die meinige hatte eine Länge von 7,5 Pariser Zoll), fülle diese Röhre mit irgend einer, das Licht doppelt brechenden Flüssigkeit, z. B. mit wasserhellem Syrup, Weinsteinsäure, Terpentinöl u. dergl. (ich bediente mich meist einer 33,3 procentigen Candiszuckerlösung, d. h. einer aus 1 Gewichtstheil Zucker und 2 Gewichtstheilen Wasser bestehenden Lösung, oder gewöhnlichen Terpentinöls), und schiebe sie hierauf in die Axe einer *hohlen*, der Länge nach mit einem dünnen *Eisenblechcylinder* ausgelegten elektromagnetischen Spirale (die meinige hatte eine Länge von $5\frac{1}{4}$ Zoll, ihr hohler Kern einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll, und enthielt fünf über einander gewickelte Lagen dicken, wohl isolirten Kupferdrahts), deren entblößte Enden, unter Vermittlung eines *Gyrotropen*, mit den Polen einer Grove'schen, etwa aus fünf oder sechs Platin-Zinkelementen bestehenden Batterie, in Verbindung gesetzt werden können. Läfst man nun durch das hintere feststehende Nicol'sche Prisma von einer brennenden Argand'schen Lampe einen polarisirten Lichtstrahl durch die Zuckerlösung gehen, und stellt das bewegliche vordere Prisma (so zu sagen: das analysirende Ocularglas) so, dafs es kein Licht hindurchläfst, oder dafs sich die complementären Farben im Sehfelde ziemlich decken (bei Anwendung von homo-

Digitized by Google

genem *gelben* Lichte war in meinem Apparate bei oben erwähnter Zuckerlösung die Drehung 40° rechts), und läfst dann durch Schliefsung der Kette den elektrischen Strom so durch die Spirale gehen, dafs der Strom in die rechts gewundene Spirale da eintritt, wo der polarisirte Lichtstrahl in die Zuckerlösung übergeht, dafs somit die magnetische Längenaxe mit der Richtung des Lichtstrahls gleichlaufend ist und mit diesem zusammenfällt, so erfolgt augenblicklich eine Drehung der Polarisationsebene nach *links* um 1° 15′, und man sieht das Sehfeld nicht mehr verdunkelt, sondern *röthlich* gefärbt, eine Wirkung, die so lange andauert, als die Kette geschlossen bleibt. Kehrt man nun aber, unter Vermittlung des Gyrotropen, den elektrischen Strom um, so dafs der Nordpol der magnetischen Längenaxe so zu sagen dem Lichtstrahle entgegeneilt, so erfolgt eine Drehung der Polarisationsebene nach *rechts* ebenfalls um 1° 15′, und das Sehfeld erscheint jetzt *bläulichgrün* [1]). Bei Anwendung von Terpentinöl, Weinsteinsäure u. s. w. war, *welche* Concentration diese Flüssigkeiten auch haben mochten, die Drehung der Polarisationsebene stets, je nach der Richtung des elektrischen Stromes rechts oder links, *constant* = 1° 15′, selbst auch dann, wenn die Plattenpaare der Säule verringert wurden; dahingegen erschien der Drehungswinkel etwas kleiner, sobald die Drahtlänge der Kupferspirale verkürzt, überhaupt der Elektromagnet ein schwächerer wurde. Mit einer Spirale *ohne* Eisenblechcylinder waren die Drehungen der Polarisationsebene zwar gleichfalls noch nachweisbar, aber bedeutend geschwächt. Selbst bei Annäherung *eines* Poles von vorhin erwähntem Elektromagneten sah ich eine schwache Drehung eintreten; näherte ich z. B. dasjenige Ende der Spirale, welches bei Schliefsung der Kette Nordpolarität zeigte, demjenigen Ende der die Zuckerlösung enthaltenden Messingröhre, bei welchem der polarisirte Lichtstrahl in diese eintritt, so nahm ich eine *ganz schwache* Drehung der Polarisationsebene nach *rechts* wahr. Das von Faraday vorzugsweise angewandte dimagnetisch wirkende, borsaures Bleioxyd enthaltende

1) Der Versuch ist hier mit Erfolg wiederholt worden. *P.*

Digitized by Google

Glas [1]) kann, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch eine jede das Licht doppelt brechende Flüssigkeit vollkommen ersetzt werden.

Frankfurt a. M., den 21. Dec. 1845.

Rud. Boettger.

XVIII. *Beschreibung eines Eudiometers zur Bestimmung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft; von Dr. J. Goldmann.*

Die bekannten Eudiometer sind zur Untersuchung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft nicht besonders geeignet, indem bei der Umkehrung der weiten Glascylinder, in welchen man die Pflanzen das Gas entwickeln liefs, sehr leicht Gasblasen entweichen können, und weil die zur Absorption der Kohlensäure nöthige Base, wie Kalkwasser, in die Mefsröhre nicht hineingebracht werden kann, ohne den inneren Raum derselben mit der äufseren Luft in Verbindung zu setzen. Hr. Prof. Schultz füllte, wie er S. 25 seiner Schrift: »Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung« angiebt, die Mefsröhre vor dem Eintreten der entwickelten Luft mit Kalkwasser, an dessen Trübung er allerdings erkennen konnte, ob Kohlensäure vorhanden war, aber keineswegs deren Menge; denn, um dem Maafse nach dieselbe zu bestimmen, ist es nöthig, den Stand des Gases in der Mefsröhre vor dem Zugiefsen des Kalkwassers zu kennen, und um sie dem Gewichte nach zu ermitteln, darf von dem gebildeten kohlensauren Kalke nichts verloren gehen, was bei dem Verfahren des Hrn. Schultz nicht zu vermeiden ist.

Ich habe daher ein Eudiometer zusammengesetzt, durch welches nicht allein jene Uebelstände aufgehoben sind, sondern bei dessen Construction auch jede einzelne Luftart durch geeignete Stoffe aus der Mefsröhre entfernt werden kann. Fig. 4, Taf. I, stellt eine Seitenansicht desselben dar. Eine eingetheilte Glasröhre *a* von 7″ Länge und $\frac{5}{8}$″ inne-

1) Vergl. Annalen, Bd. 18, S. 515.

Digitized by Google

rem Durchmesser ist durch ein Hahnstück mit einer zweiten, eben so langen und weiten Röhre *c*, die auf den Trichter *d* aufzuschrauben ist, verbunden. Der Hahn *b* ist zwei Mal durchbohrt: eine senkrechte Durchbohrung ($\frac{5}{8}$" weit) setzt die Mefsröhre *a* mit *c* und somit auch mit *d* in Verbindung; die zweite, seitliche Durchbohrung setzt die äufsere Luft mit *c* und *d* in Communication, so dafs also bei einer senkrechten Stellung des Hahns alle Theile des Apparats unter einander communiciren, aber von der äufseren Luft abgeschlossen sind, bei einer horizontalen Stellung des Hahns hingegen die Mefsröhre *a* sowohl von der äufseren Luft, als auch von dem unteren Theile des Apparats abgesperrt ist, während letzterer mit der äufseren Luft communicirt. Durch einen an der unteren Seite des Hahns gemachten Einschnitt ist die Communication der Röhre *c* mit der äufseren Luft angezeigt.

Wenn das entwickelte Gas in die Mefsröhre *a* geleitet werden soll, so wird sie mit destillirtem Wasser gefüllt, der Hahn *b* so gedreht, dafs die Röhre *c* mit der äufseren Luft in Verbindung steht, und der ganze Apparat in das mit Wasser gefüllte Gefäfs (Gaswanne) gestellt, in welchem der Cylinder, worin das Gas enthalten ist, umgekehrt wird. Man zieht dann an der Spitze *e* mittelst des Mundes die Luft aus dem unteren Theile des Apparats heraus, und füllt dadurch denselben mit Wasser; giebt man darauf dem Hahne seine senkrechte Stellung, so sind alle Theile in Communication und mit Wasser gefüllt. Man kehrt den Gascylinder um, hält über seine Oeffnung die des Trichters, und das Gas steigt — ohne dafs eine Blase entweichen kann — in dem Apparate empor. Hat man sich den Stand des Gases in der Mefsröhre angemerkt, so wird der Hahn um 90° gedreht, so dafs aber der am Hahne angegebene Einschnitt nach oben gerichtet ist, indem bei einer solchen Stellung weder der obere, noch der untere Theil des Apparats mit der äufseren Luft communicirt. Man nimmt darauf den Apparat aus dem Gefäfse heraus, schraubt den Trichter ab, gieſst die Röhre *c* voll Kalkwasser und schliefst

Digitized by Google

die Oeffnung derselben mit einem passenden Piston oder Kork. Stellt man dann den Hahn *b* wieder senkrecht, so ist *a* mit *c* in Verbindung, und durch Schütteln oder wiederholtes Drehen wird das Gas durch Kalkwasser hindurchgeleitet und die Kohlensäure absorbirt. Nachdem man das Gas in die Mefsröhre *a* hat wieder emportreten lassen, giebt man dem Hahne *b* wieder die vorige horizontale Stellung, öffnet die Röhre *c* unter Wasser, dreht den Hahn senkrecht, und man nimmt sogleich ein Steigen des Wassers in der Mefsröhre wahr, wenn Kohlensäure absorbirt wurde. Was also vom Gase in der Mefsröhre verschwunden ist, ist Kohlensäure. Um sich zu überzeugen, ob die Kohlensäure gänzlich absorbirt worden sey, kann man die Behandlung mit Kalkwasser noch einmal wiederholen. Will man sich überzeugen, ob das zurückgebliebene Gas reines Sauerstoffgas sey, oder ob dieses noch mit anderen Luftarten gemengt sey, so mufs man dasselbe durch irgend einen Körper absorbiren lassen. Wählt man hiezu etwa Schwefelkalium, so füllt man die Röhre *c* mit einer Auflösung desselben, und verfährt damit wie mit dem Kalkwasser. Eben so leicht ist es mit anderen Sauerstoffgas absorbirenden Stoffen zu verfahren. Auch läfst sich das Instrument als Wasserstoffeudiometer anwenden, wenn in der Röhre *a*, auf bekannte Weise, Platindrähte eingekittet sind.

XIX. *Preise der Mikroskope von F. A. Nobert in Greifswalde.*

1) Grofses achromatisches Mikroskop mit viereckigem oder rundem, durch eine geschwärzte Glasplatte bedecktem und durch Schrauben, deren eingetheilte Köpfe und Nonien 10000stel Linien angeben, bewegbarem Tische. Die zehn bis zwölf achromatischen Objective geben mit drei Ocularen 30- bis 2200fache Vergröfserungen. Die schärfsten

Digitized by Google

Objective geben mit dem schwächsten Ocular eine über 700malige Vergrößerung, und das letztgenannte Ocular trägt auf seiner cylindrischen Seitenfläche eine Kreistheilung mit Nonien, um die Winkel kleiner Krystalle oder ähnlicher Gegenstände ermitteln zu können. Ferner sind beigegeben ein auf Glas geschnittenes Ocularmikrometer; ein Objectmikrometer $\frac{1}{2}'''$ in 500 Theile getheilt; eine, auf einer ähnlichen Glasplatte gefertigte Theilung, 10 Gruppen Parallellinien enthaltend, zur Prüfung und Werthbestimmung des Instruments; eine Lupe und Pincette. Unter dem Objecttisch befindet sich die lichtverstärkende und parallelisirende Linse, und die Bewegung des Rohrs geschieht durch Zahn und Trieb, während die feine Bewegung des Tisches durch eine ähnlich liegende Scheibe, die an ihrer Axe einen Umgang einer archimedischen Spirale trägt, bewirkt wird. Alles in einem Mahagonikasten 130 Thlr.

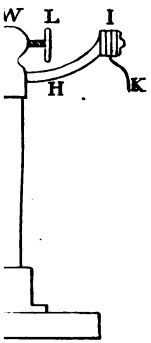
2) Dasselbe Instrument ohne beweglichen Tisch und ohne die Meßapparate, dabei sieben bis acht Objective und drei Oculare mit Vergrößerungen 30 bis 1200, nebst der Platte mit Gruppentheilungen, als Bürgen für die Güte des Instruments 100 Thlr.

3) Kleines achromatisches Mikroskop von neuer Bauart, in einer messingenen cylindrischen Büchse von 2″ Durchmesser und 7″ Länge stehend, und also bequem in der Tasche zu tragen, mit vier Objectiven und einem Ocular. Die Vergrößerungen, 30-, 60-, 120- und 250fach, mit vollkommener Schärfe und Reinheit der Bilder 28 Thlr.

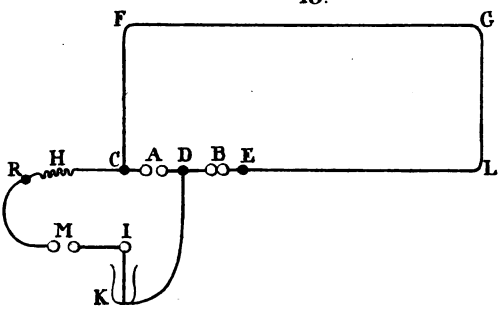
4) Ein Linienmikrometer auf Glas, $\frac{1}{2}'''$ in 500 Theile, jede fünfte Linie stärker gezogen zur leichteren Abzählung 5 Thlr.

5) Eine Glasplatte mit den oben erwähnten zehn Gruppentheilungen zur Prüfung 5 Thlr.

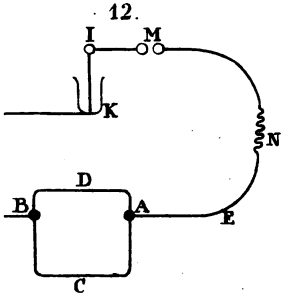
Digitized by Google



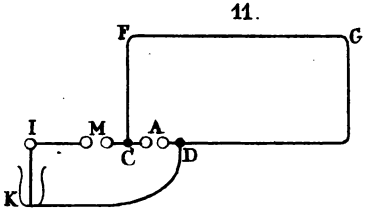
10.

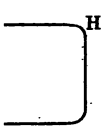


12.

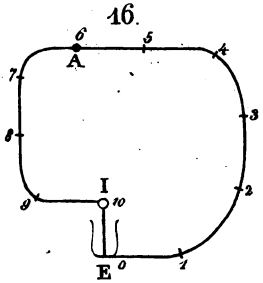


11.

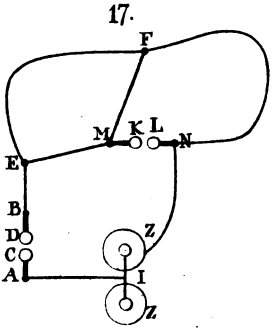




16.



17.



Digitized by Google

Digitized by Google

1846. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXVII.

I. *Ueber die vom Drehungsgesetz abhängigen Drehungen der Windfahne im Gegensatz der durch Wirbelwinde veranlafsten; von H. W. Dove.*

Eine regelmäfsige Drehung der Windfahne kann auf eine doppelte Weise enstehen, entweder dadurch, dafs ein Wirbelwind über den Ort fortschreitet, in welchem Falle der Ort als Sehne die concentrischen Kreise dieses Wirbels durchläuft, die Richtung der an ihm beobachteten Windfahne also nach einander den Tangenten an den Durchschnittspunkten dieser Sehne entspricht, oder zweitens dadurch, dafs Aequatorial- und Polarströme durch die ungleiche Drehungsgeschwindigkeit der verschiedenen Parallelkreise in ihrer Richtung modificirt werden und sich gegenseitig verdrängen. Ein stätiger stürmischer Wind (*a gale*) kann also am Beobachtungsorte durch sein blofses Fortschreiten eine ähnliche Drehung der Windfahne erzeugen, als ein Wirbelsturm (*a hurricane*), aber mit dem wesentlichen Unterschiede, dafs die durch den stetigen Wind hervorgerufenen Drehungen, welches seine anfängliche Richtung in dem Moment, wo er sich in Bewegung setzt, auch seyn mag, immer in demselben Sinne (mit der Sonne) geschehen, während zu beiden Seiten der Mittellinie des fortschreitenden Wirbels hingegen die Drehungen in entgegengesetztem Sinne erfolgen. Sind nun Wirbelwinde nicht an eine bestimmte Localität gebunden, so ist die Wahrscheinlichkeit, dafs ein Ort sich auf der Ostseite des Wirbels befinde, eben so grofs als die, dafs er auf der Westseite desselben liege. Aber auch selbst dann, wenn Wirbelwinde bestimmten localen Ursachen ihre Entstehung verdanken, also in ihrem Lauf eine grofse Beständigkeit zeigen, kann für eine ganze Erdhälfte bei willkührlicher Ver-

Digitized by Google

theilung der Beobachtungsorte keine vorwaltende Drehungsrichtung erfolgen, da sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit immer so viele Beobachtungsorte auf der einen Seite des gewöhnlichen Curses der Wirbelwinde finden werden, als auf der andern. Das Vorwalten der Drehung des Windes in einem bestimmten Sinne (mit der Sonne) ist daher eine Erscheinung, die nicht mit der Wirbelbewegung stürmischer Winde zusammenhängt, sondern allein mit dem Einflufs der rotirenden Erde auf fortschreitende stetige Winde.

Nun sind drei Dinge möglich:

1) entweder entstehen alle gröfsere Bogen umfassende Drehungen der Windfahne in Folge von Wirbelwinden, und zwar:
   a) treten diese Wirbelbinde willkührlich bald an dieser Stelle, bald an einer andern hervor, dann giebt es gar keine vorwaltende Drehung der Windfahne;
   b) oder diese Wirbelwinde entstehen local und befolgen bei ihrem Fortschreiten mehr oder minder constante Wege, dann giebt es an gewissen Stellen jeder Erdhälfte vorwaltende Drehungen im Sinne S. O. N. W., an anderen Drehungen im Sinne S. W. N. O.;
2) oder alle Drehungen der Windfahne entstehen aus der Abwechslung stetiger Meridianströme in Folge des Principes der Hadley'schen Passattheorie und des gegenseitigen Verdrängens dieser Ströme durch einander. Dann findet auf der nördlichen Erdhälfte die Drehung S. O. N. W., auf der südlichen die S. W. N. O. statt, d. h. auf beiden dreht sich der Wind mit der Sonne. Das Zurückspringen des Windes kann in diesem Falle nicht einen Quadranten übersteigen;
3) oder endlich die Drehungen der Windfahne entstehen auf beiderlei Art durch die Abwechslung und das gegenseitige Verdrängen von Meridianströmen und durch fortschreitende Wirbel. Dann müssen auf jeder Erdhälfte beiderlei Drehungen vorkommen, aber die mit der Sonne überwiegend. Der erste Grund erzeugt näm-

Digitized by Google

lich auf beiden Erdhälften nur Drehungen mit der Sonne, der zweite eben so viel mit der Sonne, als gegen die Sonne. Wie häufig also auch Wirbelwinde seyn mögen, es müssen im ersteren Sinne immer mehr Drehungen erfolgen, als im letzteren.

Dieser dritte Fall ist der der Natur.

Als ich im Jahr 1827 in diesen Annalen meine ersten Untersuchungen über den Wind bekannt machte, hielt ich alle regelmäfsigen Winddrehungen für Folgen von Wirbelbewegungen, welche an der Gränze einander berührender Luftströme entgegengesetzter Richtung entstehen. »Nach der Krümmung der Isothermen«, sagte ich (Ann. Bd. 13, S. 586), »ist es mir nicht unwahrscheinlich, dafs über die beiden Continente der alten und neuen Welt zwei nördliche Ströme gehen, über die zwischenliegenden Oceane zwei südliche, die sich bis in eine gewisse Breite über die Continente ausbreiten. Von der Mitte des einen Stromes zur Mitte des andern mufs die Drehung S. W. N. O. S., von der Mitte des letzteren dann weiter in entgegengesetztem Sinne S. O. N. W. S. erfolgen. Gäbe es nur einen nördlichen und einen südlichen Strom, so wird diese Umkehrung nur einmal stattfinden. Die Berechnung von Beobachtungen an der Ost- und Westküste Amerikas, von denen ich keine besitze, können darüber entscheiden.«

Umfassendere Beobachtungen, besonders Notizen in Seereisen, welche mir später in Berlin zu Gebote standen, zeigten nun aber in Beziehung auf die Drehungsrichtung nicht einen Gegensatz zwischen östlich und westlich gelegenen Orten der nördlichen Erdhälfte, sondern einen, ohne Unterschied der geographischen Länge, stattfindenden zwischen der nördlichen und südlichen Erdhälfte, aufserdem im jährlichen Mittel eine vorwaltende südwestliche Windesrichtung selbst in Nordamerika und Nordasien. Es mufste also eine andere Ableitung des, wie ich glaube, jetzt gegen unbegründete Einwürfe gesicherten Drehungsgesetzes gesucht werden, basirt auf den Wechsel von Polar- und Aequatorialströmen, aber unabhängig von der Voraussetzung

Digitized by Google

einseitigen Ueberwiegens des einen über den andern in nebeneinanderliegenden Orten. Dieſs ist die Theorie, welche ich in diesen Annalen, Bd. 36, S. 321, und auch in meinen meteorologischen Untersuchungen gegeben habe [1]). Merkwürdigerweise ist aber meine von mir seit neun Jahren als unrichtig erkannte frühere Erklärung ziemlich allgemein angenommen worden, von Kaemtz noch in seinen Vorlesungen über Meteorologie 1840, von Martens in der französischen Uebersetzung derselben, von Müller in der Bearbeitung des Lehrbuchs von Pouillet u. A. m. Ich hielt es daher für nothwendig, mich in diesen Annalen nochmals entschieden dagegen auszusprechen.

In Beziehung auf die Stürme hatte sich aber meine Ansicht der Wirbelbewegung seit 1828 vollkommen bestätigt durch die Untersuchungen von Redfield, Reid, Piddington, Tod u. A. auch, was den von mir in diesen Annalen, Bd. 13, S. 598, ausgesprochenen Gegensatz der nördlichen und südlichen Erdhälfte betrifft. Ich behielt daher in meinen meteorologischen Untersuchungen meine frühere empirische Darstellung bei, konnte aber keine Theorie derselben geben. Diese Lücke glaube ich durch die im 52. Bande dieser Annalen gegebene Abhandlung: »über das Gesetz der Stürme«, ausgefüllt zu haben.

1) Diese Theorie ist theilweise, wie ich später gesehen habe, freilich an einem Orte, wo ich sie am wenigsten gesucht hätte, nämlich von Kant in seiner physikalischen Geographie, 1802, Bd. I, S. 282, kurz angedeutet worden. Aber Kant begeht noch den Fehler, dafs er glaubt, S. 283: „dieses Gesetz rühre von dem Lauf der Sonne her.“ Er sagt S. 175: Der Ostwind zwischen den Wendekreisen entsteht von der nach und nach von Morgen gegen Abend rund um die Erde geschehenden Erwärmung, folglich mufs die Luft dem scheinbaren Laufe der Sonne immer nachziehen. Dennoch entwickelt er für den Südstrom das Hadley'sche Princip richtig. Kant führt weder Halley noch Hadley an, und es ist möglich, dafs, da das Buch aus seiner Handschrift herausgegeben, er früher die eine, später die andere Theorie vorgetragen hat, und dafs er in späteren Zeiten die völlig richtige Erklärung des Drehungsgesetzes gegeben hat. Dann sind die Worte: „dieses Gesetz rührt vom Laufe der Sonne her“, durch den Mifsverstand des Herausgebers stehen geblieben. Sie mufsten dann wegbleiben.

Digitized by Google

Aber auch hier ist leider das, wie ich glaube, endlich Geordnete in Verwirrung gebracht worden. Colonel Reid nämlich citirt in der zweiten Auflage seines *Law of storms* das Ueberwiegen der Drehung S. O. N. W. auf der südlichen Erdhälfte aus meinen früheren Abhandlungen, als Beweis für die entgegengesetzte Wirbelbewegung der Stürme, verwechselt also das Drehungsgesetz mit dem Falle, wo es durch seitliche Hemmung nicht zu Stande kommt, und eben deswegen Veranlassung zu einer Wirbelbewegung wird.

Es blieben nun noch zwei Fragen zu beantworten übrig, die eine: wie ist eine in der ganzen nördlichen gemäfsigten Zone vorherrschende südwestliche Windesrichtung vereinbar mit der Annahme, dafs die südlichen Winde vorzugsweise der herabgesunkene obere Passat der Tropen sind; die andere: liegen wirklich, wie es auch die zweite Ableitung des Drehungsgesetzes fordert, Aequatorial- und Polarströme, aber nicht in constanten, sondern in veränderlichen Betten neben einander? Die erste Frage glaube ich durch die aus Schumacher's Jahrbuch, 1841, entlehnte, in der vorhergehenden Abhandlung gegebene Erklärung der vorwaltenden südwestlichen Windesrichtung erledigt zu haben, die zweite durch meine, als besonderes Werk in drei Theilen, zu denen nächstens noch ein vierter erscheinen wird, veröffentlichten Untersuchungen über die nicht periodischen Veränderungen der Temperaturverbreitung auf der Oberfläche der Erde, aus denen entschieden hervorgeht, dafs stets kalte Luftströme neben warmen fliefsen, deren Temperaturen an der Berührungsgränze durch alle Mittelstufen in einander übergehen.

Eine neue Complication entsteht nun aber durch die in der Abhandlung »über die periodischen Aenderungen des Drucks der Atmosphäre im Inneren der Continente«, diese Annal. Bd. 58, S. 177, und durch die in der folgenden Abhandlung: »über die Gestaltänderung der Isothermen in der jährlichen Periode«, nachgewiesene Thatsache, dafs alle primären Ursachen der grofsen atmosphärischen Bewegungen in der jährlichen Periode nicht parallel den Breiten-

Digitized by Google

kreisen sich herauf- und herunterbewegen, sondern sich pendelartig drehen. Dadurch treten wesentliche Modificationen in alle klimatischen Verhältnisse ein, welche es nothwendig machen, die Meteorologie des Sommers wenigstens auf der nördlichen Erdhälfte scharf von der des Winters zu unterscheiden. Auf jährliche mittlere Windesrichtungen jetzt Schlüsse bauen, heifst daher mit Bewufstseyn die Lösung eines Problems da suchen, wo sie nicht zu finden ist.

Fassen wir die hier geltend gemachten Gesichtspunkte zu besserer Uebersicht in einigen allgemeinen Sätzen zusammen, so möchten sie folgende seyn:

1) Alle stetigen Winde werden durch die Drehung der Erde in der Weise modificirt, dafs Aequatorialströme eine westliche Ablenkung erhalten, Polarströme eine östliche, Parallelströme gar keine Veränderung erleiden. Die Passate NO. und SO. sind stetige Polarströme, die Moussons Abwechselungen eines Polar- und Aequatorialstromes in der jährlichen Periode, daher NO. und SW. auf der Nordhälfte, SO. und NW. auf der Südhälfte.

2) Ruhende Luftmassen drehen, wenn sie sich in der Richtung der Meridiane in Bewegung setzen, die Windfahne, nämlich:

die polaren auf der Nordhälfte der Erde von N. nach O.
- - - - Südhälfte - - - S. - O.
- aequator. - - Nordhälfte - - - S. - W.
- - - - Südhälfte - - - N. - W.

Im Allgemeinen sind also auf der Nordhälfte der Erde:
die Winde von N. nach O. hin der Polarstrom,
- - - O. - S. der Uebergang desselben in den aequatorialen,
- - - S. - W. der Aequatorialstrom,
- - - W. - N. der Uebergang des aequatorialen in den polaren;

auf der Südhälfte der Erde:
die Winde von S. nach O. hin der Polarstrom,
- - - O - N. der Uebergang in den aequatorialen,

Digitized by Google

die Winde von N. nach W. der Aequatorialstrom,
- - - W. - S. der Uebergang des aequatorialen in den polaren.

Diefs giebt als Ganzes für die Nordhälfte die Drehung:
++ S. W. N. O. S. ++ mit der Sonne,
für die Südhälfte die Drehung:
++ S. O. N. W. S. ++ mit der Sonne,

3) Ein stetiger Wind kann verhindert werden an der durch die Drehung der Erde entstehenden Ablenkung:
a) durch eine constante Windesrichtung senkrecht auf seine primitive. Diefs sind die Westindia hurricanes, welche deswegen zuerst von SO. nach NW. gehen, und die der südlichen Erdhälfte von NW. nach SO.;
b) durch einen weniger abgelenkten Luftstrom, die Typhoons während des SW.-Moussons, der weiter östlich vom Süd-Mousson begränzt wird;
c) durch ein mechanisches Hindernifs, der von Piddington beschriebene Sturm, diese Annal. Bd. 58, auf der Sturmcharte.

In diesem Falle entstehen, wenn der Sturm ein aequatorialer ist, auf der Nordhälfte Wirbel, entgegengesetzt der Bewegung eines Uhrzeigers, auf der Südhälfte wie dieselbe. Diefs giebt
auf der Nordhälfte der Erde für die Windfahne folgende Drehungen:
a) wenn das Centrum des Sturmes westlich bei dem Beobachtungsort vorbeigeht:
Drehung ++ S. W. N. O. S. ++ mit der Sonne;
b) wenn das Centrum des Sturmes östlich vorbeigeht:
Drehung ++ S. O. N. W. S. ++ Drehung geg. die Sonne;
auf der Südhälfte der Erde hingegen bei einem aequatorialen Sturm:
a) wenn das Centrum des Sturmes westlich bei dem Beobachtungsort vorbeigeht:
Drehung ++ S. O. N. W. S. ++ mit der Sonne;
b) geht es hingegen östlich vorbei:
Drehung ++ S. W. N. O. S. ++ gegen die Sonne.

Digitized by Google

In beiden Hemisphären giebt also das Vorbeigehen eines aequatorialen Wirbelsturmes auf der Westseite des Beobachtungsortes an demselben dem Drehungsgesetz entsprechende, d. h. normale Drehungen, das Vorübergehen an der Ostseite hingegen anomale Drehungen gegen das Drehungsgesetz. Polare Wirbelstürme hingegen verhalten sich umgekehrt. Wenn es deren giebt, so geschieht die Drehung normal, wenn das Centrum östlich vorbeigeht, anomal, wenn dieſs westlich vom Beobachtungsorte geschieht.

Die alte Witterungsregel, daſs durchgehende anomale Drehungen bei stürmischer Witterung eintreten, ist auf diese Weise gerechtfertigt. Doch läſst sich aus dem Sinn der Drehung nicht entscheiden, ob ein aequatorialer Wirbel auf der einen Seite oder ein polarer auf der andern vorbeigeht. Dieſs hängt vom Anfangspunkt der Drehung ab, die in Folge des Wirbels nie mehr als einen Halbkreis betragen kann.

4) Die Windfahne kann aus einer Richtung unmittelbar in die entgegengesetzte überspringen:

a) wenn stetige Winde einander stauen, mit einander fechten, wie der Seemann sagt;

b) wenn das Centrum eines Wirbelsturmes über den Beobachtungsort geht.

5) Ein orkanartiger Sturm kann dennoch ein Wirbelsturm seyn, wenn auch die Windfahne am Beobachtungsorte sich nicht dreht. Dieſs geschieht, wenn der Ort gerade nur den Wirbel tangirt. Auf der einen Seite scheint der Sturm dann zurückgegangen zu seyn, auf der andern vor. Geht zum Beispiel ein entgegengesetzt dem Zeiger einer Uhr sich drehender Wirbel von SW. nach NO., so erscheint auf der Nordwestseite desselben der NO. in den südwestlichen Gegenden früher als in den nordöstlichen, während auf der Südostseite der SW. wirklich fortzurücken scheint, in den nordöstlichen Gegenden nämlich immer später eintritt. Der erste Fall ist der bekannte von Franklin bei einer Sonnenfin-

Digitized by Google

sternifs beobachtete. Die, welche, auf diefs Beispiel und analoge gestützt, die Winde in positive und negative, in Winde *par aspiration* und *par impulsion* eintheilen, nennen also die eine Seite desselben Sturmes positiv, die andere negativ.

6) Locale Erscheinungen, als Land- und Seewinde, Thalwinde, Küstenablenkungen der Passate, Tromben etc., afficiren die Windfahne nach localen Bedingungen, die eine mit der für die allgemeinen Luftströmungen gefundenen Drehungen der Windfahne übereinstimmende Drehung eben so gut erzeugen können, als eine ihnen entgegengesetzte. In freien Gegenden treten sie in der täglichen Periode desto entschiedener hervor, je weniger allgemeine Luftströmungen vorherrschen. Daher in der Gegend des Veränderlichen bei den Passaten, zur Zeit der Wendemonate bei den Moussons, überhaupt im Sommer, wo der courant ascendant die Kraft horizontaler Ströme schwächt. Uebrigens ist es nicht unmöglich, dafs, abgesehen von localen Ursachen, in dem täglichen Lauf der Sonne ein Grund periodischer Drehung der Windfahne gegeben ist. Bildete die Stelle des täglichen Wärmemaximum einen Anziehungspunkt für nebenliegende Luftmassen, so müfste in den Morgenstunden die Windesrichtung westlicher werden, in den Nachmittagsstunden östlicher, die Windfahne also umgekehrt sich bewegen als die Magnetnadel.

II. *Ueber directe Prüfungen des Drehungsgesetzes auf der nördlichen Erdhälfte, und über Wahrnehmungen desselben auf der südlichen;*

von H. W. Dove.

In der im 36. Bande dieser Annalen, S. 321, gegebenen theoretischen Ableitung des Drehungsgesetzes habe ich alle

Digitized by Google

Nachrichten mitgetheilt, die mir damals von directen Wahrnehmungen desselben, sowohl von der nördlichen als südlichen Erdhälfte, bekannt geworden waren. Diese letzteren waren spärlich, nämlich nur die Wahrnehmungen von Le Gentil, Don Ulloa, Forster und Capitain Wendt. Ich vermag jetzt diese Nachrichten wesentlich zu vervollständigen. Zugleich geben diese Notizen eine sehr entschiedene Bestätigung der für die Südhälfte der Erde entwickelten Gesetze für die Bewegung der meteorologischen Instrumente. Da nämlich auf dieser der SO. der kälteste, schwerste, trockenste Wind ist, der NW. der wärmste, der das Barometer am wenigsten erhebende und zugleich feuchteste, so wird bei der Drehung SO. O. NO. N. NW. W. SW. S. SO. von SO. durch O. nach NW. das Barometer fallen, der Wind stürmischer werden, die Temperatur zunehmen, der Himmel sich trüben, bei der weiteren Drehung von NW. durch W. nach SO. das Barometer steigen, nach heftigen Niederschlägen und Gewittern die Luft sich aufheitern und abkühlen, der vorher stürmische Wind in eine sanfte Brise übergehen. Vergleicht man also beide Hemisphären mit einander, so erhält man:

Nördliche Erdhälfte.	Südliche Erdhälfte.
1) Phänomene der Westseite.	
Der Wind geht von SW. durch W. und N. nach NO.	Der Wind geht von NW. durch W. und S. nach SO.
2) Phänomene der Ostseite.	
Der Wind geht von NO. durch O. und S. nach SW.	Der Wind geht von SO. durch O. und N. nach NW.
3) Lage der Extreme.	
Kältepol, Maxim. d. Druckes, Minim. d. Feuchtigk. } NO.	Kältepol, Maxim. d. Druckes, Minim. d. Feuchtigkeit } SO.
Wärmepol, Min. d. Druckes, Max. d. Feuchtigkeit } SW.	Wärmepol, Min. d. Druckes, Max. d. Feuchtigkeit } NW.

Für die nördliche Erdhälfte kann ich die Beobachtungen aus den griechischen und römischen Schriftstellern von der Westküste von Nordamerika und von Sibirien anführen,

Digitized by Google

aufserdem die directe Bestätigung des Gesetzes durch registrirende Anemometer.

Nördliche Erdhälfte.

Drehung ++ S. W. N. O. S. ++.

1) Aristoteles (*Meteorologie, II.* 6. 18. *Problema* 26. 31, *p.* 943), *αἱ δε περιστάσεις τῶν ἀνέμων καταπανομένων εἰς τοὺς ἐχομένους γίνονται κατὰ τὴν τοῦ ἡλίου μετάστασιν.*
2) Theophrast, *de vent* §. 52, *p.* 778, dasselbe.
3) Plinius (*historia natur. II. p.* 48) *omnes venti vicibus suis spirant majore ex parte, aut ut contrarius desinenti incipiat. Quum proxime cadentibus surgunt, a laevo latere in dextrum, ut Sol, ambiunt.*
4) Kant (physische Geographie, 1802, S. 282). In unserem nördlichen Hemisphär pflegen die Winde, wenn sie von Norden nach Nordosten gehen, auf diese Weise den ganzen Cirkel von der Linken zur Rechten zu absolviren, nämlich nach Osten, dann nach Süden, dann nach Westen zu gehen. Allein diejenigen Winde, die auf eine entgegengesetzte Art aus Norden nach Westen u. s. w. laufen, pflegen fast niemals den ganzen Cirkel zurückzulegen.
5) Hildreth (Silliman, *American. Journ. XX. p.* 101).
6) *Sibirien.* Nach einer mündlichen Mittheilung des Hrn. von Humboldt ist die regelmäfsige Drehung der Sonne dort im Munde der Eingebornen.
7) *Sitcha.* von Wrangel sagt [1]): »In Neu-Archangelsk sind die herrschenden Winde SO. und SW. Wenn der Wind von S. nach SW. und W. übergeht, so wird er von heftigen Windstöfsen begleitet und die Atmosphäre ist zu Gewittern geneigt, die häufig im Spätherbst (November) und im Winter erfolgen, im Sommer aber fehlen. Geht der Wind von W. nach NW. über, so heitert sich das Wetter auf, und anhaltend gutes Wetter ist in Sitcha immer von NW.-

1) *Bulletin de l'Acad. de St. Petersb.* 1838 *Dec.*, *p.* 17.

Digitized by Google

Winden begleitet. Von NW. über N. nach NO. geht der Wind unter heftigen Stöfsen und bisweilen anhaltend. Neigt er sich nach O. und geht er nach SO. über, so erfolgt ohne Ausnahme Regen, anhaltend feuchte Witterung und bewölkter Himmel. Besonders anhaltend ist dieser Zustand, wenn der Wind von S. rückwärts nach SO. geht. Das Barometer fällt bei SO.- und NO.-Winden, es steigt bei SW.- und NW.-Winden.« Es scheint mir sehr interessant, fügt Hr. v. Baer hinzu, dafs Hr. v. Wrangel in Sitcha die normale Drehung der Winde von N. durch O. nach S. beobachtete, und unbedenklich die entgegengesetzte eine rückgängige nannte, zu einer Zeit, wo Hr. Prof. Dove in Europa — das Drehungsgesetz der Winde erweisen mufste.

Die directeste Methode der Prüfung an einem fremden Beobachtungsjournale scheint die Beantwortung der Frage, wie oft die folgende Windesrichtung im Sinne der Drehung war, oder im entgegengesetzten. Dabei ist aber der Fehler nicht zu vermeiden, dafs alle mehr als 180 Grad betragende Drehungen als dem Gesetze widersprechend angesehen werden. Es giebt demnach einen gewissen Abstand der Beobachtungsstunden, bei welchem jede solche Berechnung zu einer entschieden falschen Deutung des Resultats führen mufs. Ueberschreitet nämlich der Abstand der Beobachtungsstunden die mittlere Dauer einer Drehung durch die halbe Windrose, so wird eine eigentliche Bestätigung des Drehungsgesetzes als scheinbares Zurückgehen, d. h. als Widerlegung des Gesetzes, angesehen werden. Es mufs daher einer solchen Berechnung die Untersuchung vorausgehen, wie lange überhaupt im Mittel eine ganze Drehung dauert. Nach meiner Erfahrung kann man diefs nur durch directe Beobachtung finden, oder dadurch, dafs man die in kürzeren Zeiträumen enthaltenen Resultate mit den aus weit abstehenden Zeiträumen genommenen vergleicht. Bei dem Hin- und Herschwanken der Windfahne kommt es überhaupt aber nicht allein darauf an, wie oft

Digitized by Google

die Windfahne vor-, wie oft sie zurückgeht, sondern ob der Vorschritt einen gröfseren Bogen umfafst, als der Rückschritt. Dennoch geben alle, auch ohne diese Unterscheidungen unternommenen Rechnungen eine Bestätigung der regelmäfsigen Drehung.

1) *Dänemark.* Unter 1100, von Dr. Neuber [1]) während eines Jahres, Juni 1824 bis Mai 1825, in Apenrade beobachteten Veränderungen der Windesrichtung, geschahen 589 im Sinne S. W. N. O. S., 457 im entgegengesetzten Sinne, alle kleinen Schwankungen mitgerechnet.

2) *Karlsruhe.* Aus der Berechnung 43jähriger Beobachtungen, deren Anzahl 46665 war, findet Eisenlohr [2]) das Verhältnifs der Drehung im Sinne S. W. N. zu den Drehungen im Sinne S. O. N.:

Drehungen	Winter.	Frühling.	Sommer.	Herbst.	Jahr.
von 180°	1,57759	1,75439	1,41451	1,36956	1,51807
- 135	1,04196	1,05858	1,03462	1,12883	1,06211
- 90	1,05479	0,98524	1,13167	1,05851	1,05869
- 45	1,00224	0,97302	0,95801	0,99628	0,98030
Summe aller	1,09877	1,10024	1,07189	1,09142	1,08881

Je gröfser also die Drehung ist, desto entschiedener ist das Uebergewicht der regelmäfsigen Drehung über die unregelmäfsige, wodurch sich die kleineren Schwankungen sehr bezeichnend als Zurückspringen des Windes kund geben. Abgesehen von der Gröfse der Drehung findet aufserdem dieſs Uebergewicht nicht nur in dem jährlichen Mittel, sondern eben so in den einzelnen Jahreszeiten statt.

Um das Endresultat dieser Untersuchung in einem Ueberblick zusammenzufassen, habe ich aus allen, nach einem bestimmten Winde beobachteten Richtungen vermittelst der Lambert'schen Formel die mittlere berechnet, eben so

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 14, S. 516.

2) Untersuchungen über den Einfluſs des Windes auf den Barometerstand, die Temperatur, die Bewölkung des Himmels und die verschiedenen Meteore. Heidelberg 1837. 4.

Digitized by Google

aus allen vor ihm wahrgenommenen, und die letzteren von der ersteren abgezogen. Das Pluszeichen bedeutet die regelmäfsige Drehung, das Minuszeichen die entgegengesetzte:

	Winter.	Frühling.	Sommer.	Herbst.	Jahr.
N.	+ 5° 6′	+10°	+ 8° 40′	+ 7° 20′	+ 8° 5′
NO.	+ 1° 24′	+ 2° 34′	+ 0° 27′	+ 2° 25′	—
O.	+ 1° 15′	+ 4° 52′	+ 7° 1′	+ 2° 39′	+ 8° 3′
SO.	+22° 53′	+13° 5′	—16° 6′	+21° 21′	+12° 18′
S.	+ 0° 19′	+ 2° 42′	+ 4° 42′	— 1° 4′	+ 1° 10′
SW.	+ 0° 51′	+ 2° 4′	+ 0° 46′	+ 1° 5′	+ 1° 8′
W.	+ 1° 24′	+ 1° 5′	— 0° 23′	+ 1° 26′	+ 0° 41′
NW.	+11° 23′	+11° 12′	+ 7° 40′	+10° 45′	+ 9° 50′

Man sieht sehr deutlich, dafs bei NO. und nahe bei SW. die Windfahne stationär wird, und bei den unmittelbar nachfolgenden Richtungen sich am stärksten dreht.

3) *Berlin.* Emsmann [1]) hat für Berlin in den Jahren 1831 bis 1835 die Octanten summirt. Er findet vorgehende 347,2, entgegengesetzte 277,8, der Ueberschufs der ersteren also 69,4, aufserdem im jährlichen Mittel vollständige Drehungen ohne Zurückspringen des Windes 11,2, zurückgehende 3.

4) *Oberschlesien.* Kolbe [2]) findet in einem Jahr in Gnadenfeld bei Kosel vollständige Drehungen 10, eine von 3 Tagen, vier von 4 Tagen, eine von 7, eine von 12 und eine von 19 Tagen.

5) Seitdem wir durch Whevell, Ofsler und Andere registrirende Anemometer besitzen, lassen sich die Veränderungen der Windesrichtung, mit Beseitigung aller vorher gerügter Mängel, genau bestimmen. Diefs ist neuerdings auf dem Observatorium in Greenwich durch Hrn. Airy [3]) geschehen. Im Jahr 1842 ergaben sich

1) Untersuchungen über die Windverhältnisse zu Berlin. Frankfurt a. d. O. 1839. 4.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 62, S. 373.

3) *Magnetical and Meteorological Observations made at the Royal Observatory, Greenwich, in the year* 1842 *under the direction of J. B. Airy. London* 1844. 4. *Results, p.* 97.

Digitized by Google

folgende Resultate, unter directer Bewegung, die im Sinne des Drehungsgesetzes verstanden:

	Directe Bewegung		Retrograde Bewegung		Dauer schwacher Winde und Windstillen im Monat.
	von d. Windfahne beschriebener Bogen.	darauf verwendete Zeit.	von der Windfahne beschrieb. Bogen.	darauf verwendete Zeit.	
Januar	1147° 30′	5T. 16St.	1012° 30′	4T. 10St.	17T. 18St.
Februar	1192 30	4 14	652 30	2 6	20
März	1485 0	6 10	1192 30	4 4	14 10
April	1192 30	5 22	855 0	4 18	14 16
Mai	1507 30	5 22	1147 30	5 12	16 22
Juni	2020 0	9 10	495 0	2 4	11 10
Juli	1215 0	6 6	742 30	2 22	16 22
August	967 30	3 14	697 30	3 20	17 6
September	675 0	3 10	517 30	3 0	20 4
October	630 0	1 14	540 0	2 16	22 20
November	810 0	4 22	675 0	3 16	16 6
December	675 0	8 10	292 30	2 12	14 8
Summe	13517° 30′	66T. 2St.	8820° 30′	41T. 20St.	202T. 22St.

Bei dieser Zusammenstellung sind die weniger als $22\frac{1}{2}$ Grad betragenden Drehungen nicht mitgerechnet worden, eben so wenig die, wenn bei windstillem Wetter durch einen plötzlichen Windstofs die Fahne schnell ganz sich herumdreht.

Aus dem unmittelbaren Anblick der Tafel folgt, dafs der Ueberschufs der regelmäfsigen Drehung über die retrograde in jedem einzelnen Monat stattfindet, und im Jahr 13,1 ganze Revolutionen beträgt. Die Drehungsgeschwindigkeit der Bewegungen in beiderlei Sinn beträgt 9 Grad in der Stunde.

Im Jahr 1841 betrug der Ueberschufs der gesetzmäfsigen Drehung über die retrograde vom 1. Februar bis 31. December 5,4 ganze Revolutionen. Die Anzahl der Tage mit regelmäfsiger Drehung betrug 250, die mit retrograder 84, die schwachen Winde wurden hierbei nicht besonders unterschieden [1]).

1) *Magnetical and Meteorological Observations made at the Royal Observatory, Greenwich, in the year* 1842 *under the direction of J. B. Airy.* Jahrg. 1840, 1841. *Results, p.* 57. *Lond.* 1843. 4.

Digitized by Google

Drehung auf der südlichen Erdhälfte.

S. O. N. W. S.

Don Cosme Churruca, Magellanische Meerenge (mitgetheilt von Hrn. v. Humboldt aus *Apendice a la Relacion del viage al Magelhanes. Madrid* 1793. *p.* 15). In der südlichen Hemisphäre geschieht der Lauf der Winde gewöhnlich in entgegengesetzter Ordnung, als die ist, welche sie in unserer Hemisphäre befolgen. In unseren Meeren nämlich drehen sich die Winde von N. nach O., von O. nach S., von S. nach W. und von W. nach N.; auf der südlichen Erdhälfte hingegen von N. nach W., von W. nach S., von S. nach O. und von O. nach N.

Horsburgh, südlicher atlantischer Ocean 38° B. (*East India Sailing Directory*, *Vol. I*, *p.* 67). Obgleich hier die westlichen Winde die meisten Monate des Jahres vorherrschen, so sind sie dennoch oft sehr unbeständig, indem sie alle drei oder vier Tage eine Drehung rund um den Horizont machen, welcher mit dem Laufe der Sonne übereinstimmt mit dazwischenfallenden Windstillen, hauptsächlich wenn der Wind im SW.-Viertel ist. Begleitet bewölktes Wetter diese Nord- und Nordostwinde, so kann man eine schnelle Drehung nach SW. oder S. erwarten.

Meer südlich von der Agulhas-Bank, p. 91. Rings um die Cap-Bank sowohl, als weiter in der offnen See nach SW. SO. und S. hin, verändert sich der Wind, indem er dem Laufe der Sonne folgt, selten nämlich sich von N. nach O. drehend, sondern in der Regel von NW. durch W. nach SW. und Süd. Hat der Wind hart aus NW. oder W. geweht, so wird er schwach, wenn er nach SW. und Süd sich dreht, oder es folgt eine Windstille. Dauert diese leichte Brise fort, so wendet sie sich nach SO., wo sie eine längere Zeit stehen bleibt, doch im Winter wahrscheinlich nicht über einen ganzen Tag. Von SO. dreht sich der Wind wieder nach O. und NO., dann nach NNO. und N. Wenn der Wind von SO. nach OSO. und NO. sich wendet, so müssen die dänischen Capitäne

nach

Digitized by Google

nach einem Befehle der Compagnie, das Schönfahrsegel (*mainsail*) einreffen, weil man in diesem Falle eine starke Gale aus NW. erwartet, und wenn man Blitze in dieser Richtung gesehen hat, so sind sie überzeugt, dafs die Gale mit einer plötzlichen Wendung oder einem Wirbelwind beginnen wird.

Meer südlich von Australien (*ibid. I, p.* 97). An der Südküste von Australien ist der Verlauf der Gales in der Regel folgender. Das Barometer fällt auf 29″,5 oder tiefer, und der Wind beginnt aus NW. mit trübem Wetter und gewöhnlich Regen; er wendet sich nach W. an Stärke zunehmend, ist er südlich über diesen Punkt gekommen, so klärt sich das Wetter auf, mit SW. wird der Wind stark bei steigendem Barometer. Geht aber der Wind dann nach S. oder SSO., so wird er mäfsig bei schönem Wetter und das Barometer steht ungefähr 30 Zoll.

King und *Fitzroy*. Südküste von Chile (*Narrative of the surveying voyages of Adventure and Beagle App. to, Vol. II*): bei Nord- und Nordwestwinden ist der Himmel bedeckt, das Wetter unbeständig, feucht und unangenehm. Diese Winde sind immer von Wolken begleitet, und gewöhnlich ist trübes, regniges Wetter. Von NW. geht der Wind gewöhnlich nach SW. und dann nach Süd. Manchmal geht er rings herum, mit heftigen, von Regen, Donner und Blitz begleiteten Windstöfsen. Zu anderen Zeiten geschieht dieſs allmälig. So wie der Wind auf die Südseite von West gelangt, beginnen die Wolken sich zu zerstreuen, der Wind wird ein beständiger Süd und das Wetter angenehm. Auf diese Südwinde folgt gewöhnlich eine sanfte Brise aus SO. mit sehr schönem Wetter. Leichte veränderliche Winde folgen, der Himmel bedeckt sich allmälig mit Wolken und eine weitere Drehung beginnt mit nordöstlichen Winden, wolkigem Wetter und häufig mit Regen. Dieſs ist die gewöhnliche Aufeinanderfolge. Dreht sich der Wind in entgegengesetztem Sinne, so kann man schlechtes Wetter mit stürmischem Winde erwarten.

King (*Sailing directions for Terra del Fuego*). Von

Digitized by Google

Nord her beginnt der Wind mäfsig zu wehen, aber mit trübem Wetter und mehr Wolken als von Ost, und ist in der Regel von schwachem Regen begleitet. Nimmt er an Stärke zu, so geht er allmälig nach West, und bläst am stärksten zwischen N. und NW. mit schweren Wolken, trübem Wetter und viel Regen. Wenn die Wuth eines NW. nachläfst, der zwischen 12 und 50 Stunden anhält, ja selbst wenn er am stärksten weht, wendet er sich oft plötzlich nach SW., stärker blasend als zuvor. Dieser Wind vertreibt bald die Wolken, und in wenig Stunden hat man helles Wetter, aber mit starken vorübergehenden Windstöfsen. Alle Arten Drehungen und Wendungen kommen von N. durch W. nach S. vor während der Sommermonate. Das Quecksilber steht am tiefsten bei NW., am höchsten bei SO. Bei NW. und N. ist das Quecksilber niedrig, fällt es bis auf 29″ oder 28″,8, so ist eine Gale aus SW. zu erwarten, aber sie beginnt nicht eher, als bis die Quecksilbersäule aufgehört hat zu fallen.

Dépot général de la marine, Meer zwischen Cap Horn und 40° S. Br. (*Instructions sur les côtes du Pérou en* 1824, *p.* 7). Wenn der Himmel sich während einer Windstille, welche in der Regel von kurzer Dauer ist, bedeckt, so erhebt sich die erste Brise von N. und NNO., sie sinkt allmälig, der Regen beginnt zu fallen und das Wetter wird trübe, besonders in der Nähe des Landes. Ist der Wind bis nach NW. gegangen, so springt er gewöhnlich, oft mit heftigen Schauern, nach WSW., oder Schauer folgen dann schnell nach und der Wind erreicht seine höchste Stärke. Jedesmal wenn diese Schauer aus WSW. eine Zeit angedauert haben, endigen sie mit SW. und das Wetter wird schöner, sie gehen dann, aber selten, nach SSW. und SSO. Diese letzteren Veränderungen finden vorzugsweise in der Nähe des Landes und südwestlich vom Cap Horn statt.

Dupetit Thouars (*Plan de la baie de Valparaiso*). Im Winter sind die Winde veränderlich, kommen sie aus NO. und N., so sind sie von Regen und Nebel begleitet, frischen sie aus N., so gehen sie nach NW. mit Schauern, dann nach W. und von da nach S., welcher das schöne Wetter wieder herbeiführt.

Digitized by Google

Die auf der Rhede von Valparaiso angestellten Beobachtungen führen zu denselben Ergebnissen als die von Dupetit Thouars angestellten, d. h. erhebt sich in Folge einer Windstille die Brise aus N. und NNO., so wendet sie sich nach NW., dann nach SW., S. und SO.

Heyword (*instructions and observations for navigating the Rio de la Plata*). Vor einer SW.-Gale oder einem Pampero ist das Wetter gewöhnlich unbeständig bei veränderlichen Winden aus dem nördlichen und nordwestlichen Viertel, denen ein bedeutendes Fallen des Quecksilbers vorhergeht. Doch steigt dieſs ein wenig, bevor der Wind nach SW. geht, und fährt oft auch noch fort zu steigen, selbst wenn der Wind aus diesem Viertel stärker wird.

Basil Hall (briefliche Mittheilung). In allgemeinen Ausdrücken will ich bemerken, daſs ich oft wahrgenommen habe, daſs in der südlichen Hemisphäre der Wind öfter von S. nach O., N. W. S. geht als im entgegengesetzten Sinne, während er häufiger sich in der nördlichen Hemisphäre von S. nach W. N. O. S. wendet.

Dumont d'Urville (*Extrait du Journal du voyage de l'Astrolabe relativement aux principales variations du vent dans l'hemisphère Australe durant les années* 1826 bis 1827. Briefliche Mittheilung, Toulon 3. Aout 1837 im Moment seiner Abfahrt zur letzten Weltumseglung.

1826. Vom 10. Aug. bis 13. Aug., in 30° S. Br., 23° W. L. Der aus WSW. schwache Wind geht nach S. und SSO., wo er stürmisch wird, dann wird er aus OSO. und NO. schwächer.

1826. 14. bis 16. Aug., in 31° S. Br. und 16° W. L. Wind zuerst schwach aus NO. und NW., sehr stark aus WNW. bis SSW., dann nachlassend bei S. und SSO.

1826. 19. bis 30. Aug., 33° bis 37° S. Br., 13° W. bis 29° O. L. Der Wind weht mit äuſserster Heftigkeit aus NW., W. und SW., es ist ein wüthender Sturm aus NW., welcher nachläſst, indem er sich am andern Tage nach SW., SSW., S., SSO. und NO. wendet.

Digitized by Google

1826. 6. bis 11. Sept., zwischen 37° und 38° S. Br. und 50° O. L., starker NO. und NNO. mit schönem Wetter, dann N., NW. und W.

1826. 8. bis 24. Oct., 39° S. Br. und 115° O. L. Der Wind weht in der Regel stark aus NW. und SW. Ein einziges Mal vom 16. bis zum 19. geht er allmälig durch den ganzen Compafs von NW. nach SW. S. SO. SSO. NO. NNW. NW.

1826. (Entgegengesetzt.) Unter 38° S. Br. und 122° O. L. springt ein sehr starker Wind aus NO. plötzlich nach SSO. um, und verändert sich am folgenden Tage nach SSW. und W., wo er aufhört.

1826. 5. Nov., 39° S. Br. und 135° O. L. wendet sich ein NNO. nach NNW., und läfst nach, indem er am folgenden Tage durch SSW. nach SSO. und O. geht.

1826. 19. bis 28. Nov., 39° S. Br., 142° bis 148° O. L. Die Winde waren nicht stark, aber sie gingen drei Mal von der Rechten zur Linken durch den ganzen Compafs, d. h. von N. durch W. nach S., und von S. durch O. nach N.

1826. 29. Nov. bis 2. Dec., 39° S. Br. und 148° O. L. Der Wind dreht sich noch zwei Mal in demselben Sinne.

1827. 5. bis 9. Jan., 40° bis 43° S. Br. und 160° O. L. Der zuerst aus NO. starke Wind weht darauf heftig aus NW. und WNW., wird ein Sturm aus S. und SSO., und läfst dann nach.

1827. 12. bis 16. Febr., 35° S. Br. und 176° O. L. Ein WNW. und W. geht dann nach S., darauf nach O. und dann nach NO., wo er orkanartig wird. Dann wird er wiederum NW., dreht sich dann nach W. und hört auf als er SW. geworden.

1827. 13. März, in der Inselbay, unter 35° S. Br. und 171° O. L., verändert sich der als NNW. und NW. starke Wind in WSW. und SW., und erlischt, als er aus S. nach SO. und SSO. geht.

1827. (Entgegengesetzt.) 31. März unter 33° S. Br. und 177° O. L. Der wüthende N. dreht sich darauf nach NO. O. SO. SSW. und SW., bleibt dabei stark und erlischt als SW.

Digitized by Google

Hr. Dumont d'Urville fügt diesen Notizen aus seinem Journale noch folgende Bemerkung hinzu: *Mr. Dove pourra voir, que sur dix-huit cas bien prononcés, deux seulement* [1]) *paraissent en opposition avec la loi de transition du N. au S. par l'W. et du S. au N. par l'E.; ma mémoire me rappelle aussi très bien, que toutes les fois, que nous avions des vents violens du NW. ou du SW., nous nous attendions à les voir tomber, quand une fois ils s'approchaient du Sud. Mr. Dove peut compter, que dans ma prochaine campagne, je ferai noter par les Officiers de l'Astrolabe d'une manière très exacte le sens dans lequel tournera le vent dans l'Hemisphère Austral, et il sera possible, que j'adresse de Valparaiso une note à ce sujet à Mr. de Humboldt, qui la transmettrait à Mr. Dove.*

Fassen wir die Gesammtautoritäten jetzt zusammen, so erhalten wir, aufser den directen Messungen und indirecten strengeren Beweisen, aus der Bewegung meteorologischer Instrumente, folgende:

für die nördliche Erdhälfte.	für die südliche.
Aristoteles, Griechenland.	Don Ulloa, stiller Ocean.
Theophrast, Griechenland.	Le Gentil, indisches Meer.
Plinius, Italien.	Forster, Südmeer.
Bacon, England.	Don Cosme Churruca, Südmeer bei Südamerika.
Mariotte, Frankreich.	Horsburgh, südlicher atlantischer Ocean, Meer südlich von Australien.
Sturm, Deutschland.	Capitän Wendt, Cap u. Cap. Horn.
Toaldo, Italien.	King und Fitzroy, Südküste von Chile.
Poitevin, Montpellier.	King, Terra del Fuego.
Kant, Ostpreufsen.	*Depot général de la marine*, Cap Horn —40° S. Br.
Romme, nordatlantischer Ocean.	Dupetit Thouars, Bai von Valparaiso.
Lampadius, Freiberg.	Heywood, am Rio de la Plata.
Dove, Königsberg.	Basil Hall, allgemein.
Schübler, Deutschland.	Dumont d'Urville, allgemein.
Kaemtz, Halle.	
Hildreth, Nordamerika.	
Duden, Staat Missouri.	
v. Wrangel, Sitcha.	
Kolbe, Schlesien.	

1) Diefs waren wahrscheinlich Wirbelstürme

Digitized by Google

Dennoch sagt Hr. Pouillet noch in der neusten Ausgabe seiner Physik: *On a cru remarquer, que dans certains lieux les vents se succèdent dans un ordre déterminé; mais ces observations présentent encore trop d'incertitudes pour qu'il nous soit permis de les discuter ici.* In England scheint hingegen die Thatsache nun anerkannt. Wenigstens sagt Herschel (*Report for* 1843, *p.* 100) *Now it is a fact, which has of late been a good deal insisted upon, viz. that in certain stations the winds do revolve in one uniform direction.* Da unter den citirten Namen sich glücklicherweise auch einige französische befinden, so ist zu hoffen, dafs, sobald diefs in Frankreich bekannt wird, das Drehungsgesetz auch dort seine volle Anerkennung finden werde, als ein Gesetz, von Mariotte entdeckt, durch 35jährige Beobachtungen von Poitevin in Montpellier bestätigt, deutlich sich aussprechend in den von Bouvard auf der Pariser Sternwarte angestellten barometrischen, thermometrischen und hygrometrischen Beobachtungen, für die südliche Erdhälfte aber durch Le Gentil, Dupetit Thouars und Dumont d'Urville bereits so evident erwiesen, dafs Arago in seinen *Questions à résoudre concernant la météorologie* es für überflüssig gehalten habe, die Bestätigung desselben den Beobachtern zu empfehlen, es daher mit Recht gar nicht erwähne.

III. *Ueber die Verschiedenheit des amerikanischen und asiatischen Kältepoles in Beziehung auf ihre Ortsveränderung in der jährlichen Periode und über eine dieselbe Periode befolgende Aenderung der Gesammttemperatur der Erdoberfläche; von H. W. Dove.*

(Aus den Monatsberichten der Academie, Nov. 1845.)

Die im Juli 1839 der Academie vorgelegten Untersuchungen über die Gestaltänderung der Isothermen in der jähr-

Digitized by Google

lichen Periode hatten zu folgenden Ergebnissen geführt (Bericht 1839, S. 126):

»Die Kältepole der Erde, welche in den entschiedenen Wintermonaten am weitesten von einander und von dem gemeinsamen Drehungspole abstehen, nähern sich nach dem Sommer hin immer mehr einander, so dafs sie vielleicht zusammenfallen, oder in einer auf der früheren Verbindungslinie senkrechten Richtung wiederum auseinandergehen.

Die Isothermen würden sich demnach verhalten, wie die isochromatischen Curven gewisser Krystalle bei steigender Erwärmung derselben. Doch reichen die Beobachtungen in höheren Breiten noch nicht hin, um diefs mit einiger Sicherheit zu entscheiden.

In gewissen Zeiten des Jahres hätte demnach die Erde nur drei Kältepole. Die Isothermen der gemäfsigten Zone drehen sich bei ihrem Fortschreiten so stark, dafs in einigen Gegenden sie in der einen Hälfte des Jahres senkrecht stehen auf ihrer Richtung in der anderen Hälfte des Jahres, ganz entsprechend der Vertheilung der Temperatur in der Windrose dieser Orte.«

Die Beendigung der Untersuchungen des Verfassers über die nicht periodischen Veränderungen der Temperaturvertheilung auf der Oberfläche der Erde, welche in 4 Theilen nun den ganzen Zeitraum von 1729 bis 1844, also 116 Jahre umfassen, hat demselben die nöthigen Correctionselemente verschafft, um die Beobachtungen weniger Jahrgänge von den Zufälligkeiten zu befreien, mit welchen diese Beobachtungsstationen behaftet waren. Es konnte dadurch die Gestalt der Linien gleicher Monatswärme aus einer gröfseren Anzahl Punkte bestimmt werden, als ohne jene Voruntersuchung möglich gewesen wäre. Auch hat durch Vervielfältigung der Stationen, an welchen stündlich beobachtet wird, das Zurückführen der zu bestimmten Stunden ermittelten Temperaturen auf wahre Mittel mit gröfserer Sicherheit geschehen können, als früher. Dennoch betrachtet der Verfasser auch die jetzt ermittelte Gestalt monat-

Digitized by Google

licher Isothermen nur als eine erste Annäherung, deren Veröffentlichung in dem Wunsche geschieht, der Ueberzeugung allgemeineren Eingang zu verschaffen, dafs die Kenntnifs jährlicher Mittel keineswegs die einzige Aufgabe der Meteorologie ist, zur Bezeichnung des Klima's eines Ortes vielmehr die Kenntnifs seiner jährlichen Wärmecurve unerläfslich ist.

Von der Verbreitung der Wärme auf der Oberfläche der Erde hat man sich Rechenschaft zu geben gesucht durch die Construction von Linien gleicher Jahreswärme, und durch die Aufstellung des Gegensatzes des continentalen und des See-Klima's. Die Combination dieser beiden Bestimmungen giebt die Monatsisothermen. Diese Combination ist aber in der Regel so geschehen, dafs man in Beziehung auf ihren continentalen oder maritimen Charakter Orte verglich, welche auf derselben Isotherme liegen. Auf diese Weise fand man, wenn man von Europa nach Amerika überging, bei derselben mittleren Jahreswärme in Amerika kältere Winter und wärmere Sommer, und schrieb daher ohne weiteres ihm einen continentalen Charakter zu. Nun besteht aber der Charakter des continentalen Klima's in einer Steigerung der Sonnenwärme und Winterkälte. Indem man in einer südlicheren Breite in Amerika einen kälteren Winter fand, hatte man allerdings Recht von continentalem Klima zu sprechen. Der wärmere Sommer dort kann aber eine Folge der südlicheren Breite seyn, und es ist klar, dafs wenn man im Juli in Europa und in Amerika unter demselben Parallel dieselbe Wärme findet, man vollkommen willkührlich verfährt, wenn man dieselbe Temperatur in Europa als Kennzeichen des See-Klima's anspricht, welche in Amerika als Beweis des continentalen angeführt wird. Diese Gleichheit findet aber zwischen beiden Welttheilen in gleichem Abstand vom Meere wirklich statt, ja in höheren Breiten fällt die Temperatur in Europa dann sogar höher aus.

Der Verfasser glaubt daher mit vollem Recht in einer der Academie im October 1842 vorgelegten Arbeit über

Digitized by Google

die periodischen Aenderungen des Drucks der Atmosphäre im Innern der Continente (Poggendorff's Ann. Bd. 58, S. 190) darauf aufmerksam gemacht zu haben, dafs das mit Wasserspiegeln bedeckte Nordamerika und die arktischen Länder sich in ihren Temperaturverhältnissen von Nordasien eben dadurch unterscheiden, dafs ihnen die hier hervortretende hohe Sommertemperatur fehlt, und dafs es daher unangemessen ist, den continentalen Charakter des Klima's von Nordamerika ohne weiteres mit dem Nordasiens zu vergleichen. Man kann vielmehr die Eigenthümlichkeit der drei Welttheile der Nordhälfte der Erde auf folgende Art bezeichnen:

Asien: kalte Winter, heifse Sommer;
Europa: milde Winter, kühle Sommer:
Amerika: kalte Winter, kühle Sommer.

Der Charakter des continentalen Klima's zeigt sich daher nur vollständig in Asien, der des See-Klima's nur vollständig in Europa, Amerika schliefst sich im Winter an Asien, im Sommer an Europa an. Da nun Amerika zu allen Zeiten des Jahres eine verhältnifsmäfsig niedrige Temperatur hat, Asien im Sommer eine verhältnifsmäfsig hohe, so sieht man leicht ein, dafs der amerikanische Kältepol seine Stelle in der jährlichen Periode wenig verändert, der asiatische hingegen bedeutend. In Asien bewegen sich die Isothermen am schnellsten, in Europa drehen sie sich am bedeutendsten, in Amerika findet beides im geringsten Maafse statt.

Es ist ohne Zahlenwerthe oder eine graphische Darstellung nicht möglich, den asiatischen Kältepol von seinem südlichsten Standpunkt in Jakutzk im Januar, wo er von schwach gekrümmten, ihm ihre concave Seite zukehrenden, den Meridianen nahe parallelen Isothermen umschlossen wird, auf seiner Frühlings- und Sommerwanderung über das Taimurland und Nowaja Semlja hinaus zu verfolgen. Die Juli-Isotherme, welche das Nord-Cap in Norwegen mit Island, der Südspitze von Grönland und der Mitte von Labrador verbindet, würde allein schon zeigen, dafs zu dieser Zeit

Digitized by Google

man auf dem asiatischen Continent vergeblich nach einem Kältepol suchen würde, wenn nicht aufserdem die niedrige Wärme von Schottland um diese Zeit andeutete, in welcher Richtung das Minimum zu finden sey. Im Januar weisen hingegen alle Isothermen auf den asiatischen Kältepol hin, selbst wenn man nur den milden Winter der Hebriden mit der eisigen Kälte der Kirgisensteppe vergleicht. Aber auch dann zeigt der canadische Winter, dafs der amerikanische Kältepol an seiner Stelle geblieben, dafs nur diesseits des atlantischen Oceans sich die Verhältnisse geändert haben, nicht jenseits.

So wie die sämmtlichen mittleren Zustände der Atmosphäre in der Vertheilung der mittleren Jahreswärme ihre letzte Begründung finden, so sprechen sich jene Gestaltänderungen der Isothermen in der jährlichen Periode mehr oder minder direct in vielen begleitenden Phänomenen aus. Wenn man bedenkt, welche ungleiche Temperatur zum Sommer hin auf die Südränder des Polarmeeres wirkt, so wird man die periodischen Ergüsse mächtiger Eismassen aus den arktischen Meeren in den atlantischen Ocean [1]), die im Mai in gröfster Energie erfolgen, und den Dampfschiffen auf ihrem Wege von Europa nach Amerika oft so verderblich werden, nicht mehr für ein isolirtes Phänomen halten. Die bizarre Form der Temperaturcurve von Novaja Semlja, wie sie Hr. von Baer im Mittel aus den Beobachtungen in Matoschkin Schar, der Karischen Pforte und der Felsenbay ermittelt, zeigt vielleicht eben deswegen die merkwürdige Eigenthümlichkeit einer sechs Wintermonate hindurch gleichbleibenden Temperatur. Eben so treten die Anomalien der Temperaturcurven anderer arktischen Stationen in einen überraschenden Zusammenhang, wenn man sie ansieht als Ausdruck der Thatsache, dafs die Lemniscatenform der Winterisothermen sich in die Kreisform der Sommerisothermen verwandelt.

Aber nicht auf die arktischen Gegenden allein beschrän-

1) Vergl. Redfield, *on the drift ice and currents of the North Atlantic. New Haven* 1845. 8.

Digitized by Google

ken sich jene Wirkungen, sie sind sichtbar bis zur heifsen Zone.

In dem atlantischen Ocean fällt die Nordgränze des Südostpassats im Februar auf 1° 15′ N. Br., im Juli auf 3° 30′, verändert sich also nur um zwei Grade. Im indischen Meer hingegen greift im Winter der Nordostpassat als Nordwestmonsoon 12 Grad auf die südliche Erdhälfte über, während im Sommer der Südostpassat als Südwestmonsoon bis zu 30 Grad nördlicher Breite hinaufrückt. Hier beträgt also jene Veränderung mindestens 42 Grad. Das mit diesem Heraufrücken des Südwestmonsoon gleichzeitige Eintreten eines über ganz Asien verminderten atmosphärischen Drucks, welches in der Barabinskischen Steppe eben so bedeutend sich zeigt als im Tieflande des Ganges, unterscheidet die Witterungsverhältnisse dieses Continents streng von denen Europa's und Amerika's, wo im Sommer das Barometer höher steht als im Frühling und Herbst. Auch fehlen in Asien die Winterregen, welche an den Küsten des Mittelmeeres und auf den Canaren, wie Hr. von Buch gezeigt hat, die Nordgränze des Nordostpassats bezeichnen. Endlich entstehen die Wirbelstürme des atlantischen Oceans an der inneren Gränze der Passate, beginnen daher nahe stets unter derselben geographischen Breite, während die Wirbelstürme des indischen und chinesischen Meeres periodisch auf dem ganzen Terrain sich zeigen, auf welchem Monsoons wehen, und mit dem Herauf- und Herabrücken derselben so unverkennbar zusammenhängen, dafs einige das Ausbrechen des Monsoons, andere Temporales genannt werden [1]). Diese Gesammtverhältnisse finden eine einfache Er-

1) Der Grund, dafs hier an einer bestimmten Stelle jene furchtbaren Wirbelstürme entstehen, liegt vielleicht darin, dafs der Südostpassat auch hier das Bestreben hat, gleichzeitig mit dem weiter östlich als Südwestmonsoon im Sommer heraufrückenden Südostpassat weiter auf die Nordhälfte der Erde überzugreifen, dafs er diefs aber gegen den widerstrebenden Nordostpassat nur selten vermag, und dafs aus dem Conflicte dieser Stücke des Südostpassats mit dem ganzen NO. nach der früher gegebenen Erklärung ein Wirbelsturm entsteht. Ob diefs oder herabkommende Theile des oberen Stromes den ersten Impuls geben, kann natürlich nur durch

Digitized by Google

läuterung in dem Ausdrucke, dafs die Gegend der Windstillen nicht mit der Sonne in der jährlichen Periode parallel dem Aequator herauf- und herunterrückt, sondern wie um einen im tropischen Amerika liegenden festen Punkt sich pendelartig dreht, so dafs die gröfste Schwingungsweite in den indischen Ocean fällt. Die Gestaltänderung sämmtlicher Isothermen in der jährlichen Periode steht damit im unmittelbarsten Zusammenhange, wahrscheinlich auch die periodischen Veränderungen der mittleren Windesrichtung in der gemäfsigten und kalten Zone, deren jährliche Bestimmung, wie der Verfasser in Schumacher's astronomischen Jahrbuche, 1841, S. 303, gezeigt hat, illusorisch ist [1]).

Zu den niedrigen Temperaturen, welche im Januar an dem asiatischen Kältepole hervortreten, sucht man vergebens ein Analogon auf der südlichen Erdhälfte. Eben so wenig zeigt dieselbe so hohe Temperaturen, als auf der Nordhälfte dem Eindringen des Südwestmonsoon vorhergehen, ja ihn veranlassen. Es sind also nicht auf der Erde zu allen Zeiten dieselben Isothermen nur an verschiedenen Stellen, sondern es treten in manchen Abschnitten des Jahres zu den bisher vorhandenen ganz neue hinzu. Dieſs führt zu der Frage, ob denn überhaupt zu allen Zeiten des Jahres die Gesammtsumme freier Wärme an der flüssigen und festen Grundlage der Atmosphäre dieselbe sey. Diese Frage mufs verneinend beantwortet werden. Das Ergebnifs der Untersuchung wird im Folgenden seine Erläuterung finden.

Der Einfluſs der Meeresnähe ist ein abstumpfender für die Sommerwärme und Winterkälte. Die Verdampfung und das Schmelzen des Eises erklärt die erste Thatsache, das Freiwerden der latenten Wärme beim Frieren des Wassers und das Herabsinken an der Oberfläche erkalteter Tropfen die zweite. Auf der Nordhälfte der Erde waltet, im

Beobachtungen an Ort und Stelle einmal entschieden werden. Vielleicht findet beides statt, im Sommer vorwaltend jene Ursache, im Winter diese.

1) S. 267 dieses Bandes.

Digitized by Google

Vergleich zur südlichen, das feste Land bedeutend vor, auf der südlichen tritt es viel entschiedener gegen die Wasserbedeckung zurück. Die Nordhälfte der Erde zeigt daher ein weit continentaleres Klima als die Südhälfte, welche entschieden den Charakter des See-Klima's zeigt. Der heifse continentale Sommer der Nordhälfte trifft zusammen mit dem milden Winter der Südhälfte. Dieſs giebt eine gröfsere Wärmesumme als der kalte Winter der Nordhälfte der Erde plus dem kühlen Sommer der Südhälfte. Die Gesammttemperatur der Atmosphäre, wie sie an ihrer Grundfläche bestimmt wird, ist also in unserem Sommer gröfser als in unserem Winter. Da nun England in die Mitte der Erdansicht fällt, bei welcher man das meiste Land übersieht, Neuseeland in die der gröfsten Wasseransicht, so steigert sich das Verhältniſs jener Unsymmetrie fortwährend, wenn die Sonne vom südlichen Wendekreis dem nördlichen sich nähert. Die Gesammttemperatur der Erde ändert sich daher periodisch innerhalb der jährlichen Periode, und die Maxima und Minima jener Aenderung fallen auf die Zeitpunkte ihrer gröfsten nördlichen und südlichen Abweichung.

Lambert hat gezeigt, dafs die Wärmemenge, welche in der längeren Zeit von der Frühlingsnachtgleiche zur Herbstnachtgleiche von der dann entfernteren Sonne auf die Erde fällt, dieselbe ist als die, welche die nähere Sonne in der kürzeren Zeit von der Herbstnachtgleiche zur Frühlingsnachtgleiche der Erde zusendet. Da nun dieselbe Wärmemenge nur eine periodisch veränderliche freie Wärme unter der Bedingung hervorrufen kann, dafs ungleiche Antheile derselben latent werden, so mufs zu der Zeit, wo die Sonne über der überwiegend flüssigen südlichen Erdhälfte steht, mehr Wärme gebunden seyn, als wenn sie über der nördlichen Erdhälfte steht, d. h. es mufs mehr Wasserdampf in der Atmosphäre vorhanden seyn. Der Gesammtdruck der Atmosphäre besteht aber aus der Elasticität der bisher unveränderlich angenommenen Menge der permanenten Gase, und aus der Spannkraft der damit ge-

Digitized by Google

mischten Wasserdämpfe. Unter der Voraussetzung also, dafs der Vegetations- und Athmungsprocefs den Druck der permanenten Gasarten nicht periodisch verändere, mufs der Gesammtdruck der Atmosphäre ebenfalls eine jährliche Periode befolgen, dessen Maximum auf das Wintersolstitium fällt. Diefs Resultat konnte aus Mangel einer hinreichenden Anzahl von Beobachtungen von der südlichen Erdhälfte nicht genauer untersucht werden, während das thermische Ergebnifs sich bereits entschieden, wenn auch nicht quantitativ genau, feststellen läfst.

Der in den Untersuchungen über die nicht periodischen Veränderungen der Temperaturvertheilung auf der Oberfläche der Erde öfters ausgesprochene Satz, dafs zu verschiedenen Zeiten auf der Erdoberfläche sich dieselbe Wärmemenge finde, in sofern jedes local auftretende Extrem einer für die Jahreszeit ungewöhnlichen Wärme oder Kälte sein Gegengewicht finde in einem in näheren oder entfernteren Gegenden gleichzeitig in entgegengesetztem Sinne auftretenden Extrem, erleidet durch die hier mitgetheilte Untersuchung keinen Eintrag, da sich die constant bleibende Wärmemenge eben auf die zu jener Zeit des Jahres stattfindende Gesammttemperatur der Erdoberfläche bezieht, die als Ganzes einer periodischen Veränderung unterworfen, doch in den einzelnen Jahren zu denselben Zeiten der Periode denselben Werth wieder erhält.

So bestätigt sich denn auch in den periodischen Veränderungen der Einfluſs der Vertheilung des Festen und Flüssigen, auf welchen zuerst A. v. Humboldt aufmerksam machte, indem er das reale Klima an die Stelle des solaren in die Wissenschaft einführte.

Digitized by Google

IV. *Bestimmung der compensirten Drahtlängen ohne Lufthermometer;*
von K. W. Knochenhauer.

Die zuletzt mitgetheilten Beobachtungen über die freie Elektricität auf dem Schliefsungsdrahte der Batterie brachten mir die früher aufgestellte Hypothese, dafs die Compensation der Drähte durch eine freie Spannung der Elektricität bedingt werde, wieder in's Gedächtnifs, und veranlafsten mich zu weiteren Versuchen. Im Verlaufe derselben bin ich nun auf eine neue Methode des Experimentirens gekommen, die nicht nur die unmittelbar gestellte Aufgabe lösen läfst und die compensirten Drahtlängen mit gleicher Genauigkeit wie die Beobachtungen am Lufthermometer liefert, wobei noch aufserdem der sicher nicht geringe Vortheil erwächst, dafs man Vielen zu gleicher Zeit die Thatsachen vorführen und anschaulich machen kann, sondern die auch unsere Kenntnisse über das Verhalten der Elektricität auf dem Schliefsungsdrahte der Batterie zu erweitern verspricht, und vornehmlich in practischer Beziehung die noch immer sehr unsicheren Ansichten über die Wirksamkeit der Blitzableiter in manchen wesentlichen Punkten berichtigen kann. Ich habe indefs noch nicht die volle Zeit gewonnen, um das ganze weite Feld zu durchforschen, auch fehlen mir noch einzelne Apparate, die zu einem ganz sicheren Gange erforderlich sind; ich werde mich daher in dem vorliegenden Berichte, ohne alle Erläuterung des Hergangs, allein auf die Thatsachen beschränken, aus denen sich die Compensation der Drähte ableiten läfst, und nur zum Schlusse eine Beobachtung mittheilen, die die Wichtigkeit dieser Untersuchungen für die Theorie des Blitzableiters darlegt. Alles Uebrige verspare ich mir auf spätere Mittheilungen.

Der angewandte Apparat besteht aus folgenden Stücken. Zuerst aus der Batterie von vier Flaschen, von denen jede,

Digitized by Google

mit Einschluſs des Bodens, eine äuſsere Belegung von $1\frac{1}{2}$ Quadratfuſs hat; darauf aus dem Henley'schen Auslader, der über seine, in eine bestimmte Entfernung gestellten Kugeln die Elektricität entladet, und sie nach Ablauf seines starken Messingsdrahts auf 13 Zoll Kupferdraht (0‴,279 Durchm.), entweder unmittelbar in ein isolirtes Gefäſs mit Quecksilber leitet, oder zuvor noch durch das Lufthermometer *H*, welches denselben Platindraht, wie bei den, Ann. Bd. 64, S. 64, mitgetheilten Versuchen enthält. Von dem Quecksilbergefäſs gehen zwei Ableitungen nach der Auſsenseite der nicht isolirten Batterie; die eine bildet ein ununterbrochener Draht, und zwar ein fester kupferner Enddraht von $2\frac{1}{2}'$ Länge und $\frac{3}{4}$ Lin. Durchmesser, und ein davor eingeschalteter wechselnder Draht, nämlich hier zum Vergleiche mit den früheren Untersuchungen, theils der 19′ lange Kupferdraht II (0‴,49 Durchm.), theils das Thermometer *N* mit $2\frac{1}{4}'$ von demselben Kupferdrahte oder mit 4′ Neusilber *V* (0‴,126 Durchm.), theils 4′ oder 8′ Neus. *V* allein. Diese Neusilberdrähte blieben wieder in lockeren Spiralen gewunden, deren einzelne Windungen auf $\frac{3}{4}$ bis 1 Zoll Weite um $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll weit von einander abstanden. Die zweite Ableitung besteht aus demselben Enddrahte von $2\frac{1}{2}$ Fuſs Länge, und ist davor durch zwei von einander getrennte Kugeln unterbrochen. Diese Kugeln sind nach der, Fig. 9, Taf. I, dargestellten Weise gegen einander verstellbar. Durch die beiden oberen Messingfassungen zweier 8 Zoll hoher, massiver Glassäulen *R*, *S* geht durch *V* ein starker Eisenstab, der nach innen eine Messingkugel *O* von 9‴ Durchmesser, nach auſsen in einer Klemme *Q* einen 3 Zoll langen starken Kupferdraht *G* trägt; durch *W* dagegen führt eine starke Mikrometerschraube *L*, deren einzelne Windungen um 0,70 Linien auseinanderstehen, und die vorn die mit *O* gleich groſse Kugel *P* hält; von *N* geht ferner der Arm *H* aus mit seiner Klemme *I* und seinem Drahte *K*. Die Elektricität findet also von *G* nach *K* über die Kugeln hin eine sehr gute Ableitung. Zur Einstellung der Kugeln war die Scheibe *L* mit einem Striche

Digitized by Google

che versehen, und die Drehungen der Schraube wurden oft bis auf $\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ des Umgangs nach dem Augenmaafse geschätzt. Dieser Funkenmesser kann leicht eine vortheilhaftere Einrichtung erhalten, und seitdem ich die Sicherheit in den Beobachtungen erst kennen gelernt habe, beabsichtige ich auch, ihn für die folgenden Untersuchungen mit einem anderen zu vertauschen. Da zu einzelnen, jedoch hier noch nicht vorkommenden Experimenten zwei solche Funkenmesser gehören, so hatte ich einen zweiten ganz gleichen auch hinter dem veränderlichen Draht der ununterbrochenen Leitung eingereiht, doch blieben hier die Kugeln immer geschlossen, und waren der Sicherheit wegen überdiefs mit Stanniol ganz eng verbunden. Der Einfluſs dieses Instruments auf die späteren Beobachtungen ist daher sehr geringfügig, wie diefs eine besondere Versuchsreihe zeigen wird. Der ganze Apparat ist hiernach wie in Fig. 10, Taf. I zusammengesetzt. Von der Innenseite *I* der Batterie geht die Entladung über die Kugeln *M* des Henley'schen Ausladers, und darauf entweder unmittelbar nach *C* oder von *R* durch das Thermometer *H* nach *C*; von diesem Punkte aus führt die ununterbrochene Leitung durch den veränderlichen Draht *CFGL* über den zweiten zugeschraubten Funkenmesser *EBD* nach *D*, und darauf über die feste Leitung *DK* von $2\frac{1}{2}'$ nach *K*; die zweite Ableitung geht über die Kugeln *A* des Funkenmessers unmittelbar von *C* nach *D* und hierauf gleichfalls über *DK* nach *K*. — Ich muſste die Leitung theilweise durch die Lufthermometer unterbrechen und dadurch den ganzen Apparat compliciren, damit ich die Uebereinstimmung der nach der neuen Methode gefundenen Resultate mit denen aus den Beobachtungen am Lufthermometer nachzuweisen im Stande war. Steht diese Ueberzeugung indefs erst fest, so vereinfacht sich, wie diefs in einzelnen Beobachtungen auch geschehen ist, der ganze Schliefsungsdraht nach Fig. 11, Taf. I auf die Batterie *I*, den Henley'schen Auslader *M*, den Funkenmesser *A* und den Enddraht *DK*; und man fügt nur in *C* und *D* die Enden der Drähte ein, deren compensirte Län-

Digitized by Google

gen man bestimmen will, und welche dann die zweite ununterbrochene Leitung herstellen. Die Drähte spannt man am besten so aus, dafs sie, wohl isolirt, von *C* und *D* aus den gröfstmöglichen Umfang bilden. Die Methode des Experimentirens ist jetzt sehr einfach. Man bestimmt zuerst, welche Ladungen der Batterie erforderlich sind, um über beliebige Distanzen des Funkenmessers zu schlagen. Da nun bekanntlich die Ladungen mit den Entfernungen der Kugeln von einander proportional wachsen, und dabei nur im Anfange eine kleine Differenz hervortritt, so kann man sich diese Aufgabe erleichtern, wenn man die Ladungen in gewissen Distanzen mit Sorgfalt bestimmt und die übrigen durch Rechnung herleitet. Ich glaube selbst, dafs bei ziemlich grofsen Kugeln des Funkenmessers die Ladungen der Batterien zum Ueberschlagen über dieselben ihren Entfernungen auch vom Anfang an fast genau proportional sind, so dafs man diese Entfernungen allein messen und als Entladungsgröfsen einführen könnte; indefs möchte eine directe Bestimmung doch vorzuziehen seyn, um so mehr auch, als sie, einmal angestellt, für alle folgenden Versuche ausreicht. Wenn dieses geschehen, kann man sofort zur Bestimmung der compensirten Längen λ' und λ'' zweier Drähte L' und L'' schreiten. Man entfernt zuerst den Draht *CFGD* und entladet die Batterie allein über den Funkenmesser, den man nach und nach weiter aufschraubt, bis man die Gränze erreicht, wo der Funke noch zu gleicher Zeit über *M* (die Kugeln des Henley'schen Ausladers) und *A* (die Kugeln des Funkenmessers) schlägt. So lange nämlich die Kugeln *A* noch nicht die volle Distanz haben, erfolgt jedesmal der Funke an beiden Stellen zugleich; ist sie dagegen zu grofs, so giebt die Batterie zunächst über *M* einen kleinen Funken, kurze Zeit darauf noch einen oder einige, und dann erst erfolgt die volle Entladung. Die gefundene Distanz der Kugeln *A*, in Mefsquanta der Lane'schen Flasche ausgedrückt, sey $= Q$. Jetzt füge man die Enden des ersten Drahts L' in *C* und *D* (Fig. 11, Taf. I) ein, und schraube die Kugeln *A* so weit von einander, bis

Digitized by Google

wieder über sie ein Funke zugleich mit dem Funken über M erscheint. Da bei gröfserer Nähe auch hier der Funke in A jedesmal eintritt, so ist die gröfste Distanz nach einigen Versuchen bald zu ermitteln. Die gefundene Distanz repräsentire eine Ladung der Batterie von 9′ L. F. Man vertausche L' mit L'' und stelle dieselbe Beobachtung von Neuem an; hier sey die Distanz $=9''$ L. F. Bezeichnet man nun $\frac{q'}{Q-q'}$ mit f' und $\frac{q''}{Q-q''}$ mit f'', so erhält man die compensirten Längen λ' und λ'' der Drähte L' und L'' aus der Gleichung:

$$\lambda'' = \frac{f''}{f'} \lambda'.$$

Obschon ich von Anfang an wahrgenommen hatte, dafs Q ziemlich nahe mit der Anzahl der Mefsquanta übereinstimmt, die man beim Entladen der Batterie allein über den Henley'schen Auslader M findet, so hatte ich es doch versäumt, Q auf die angegebene Weise zu ermitteln, dafür bei jedem Versuche die Zahl der L. F. bestimmt, die zur Entladung der Batterie über M erforderlich waren, und erst hinterher die erforderliche Correction durch Entladungen über M und A zugleich gesucht. Hier erhielt ich im Mittel aus zwei Beobachtungen, dafs die gefundene Zahl, wenn das Thermometer H in der Leitung war, um $\frac{1}{30}$, wenn dieses fehlte, um $\frac{1}{40}$ vergröfsert werden müsse, und ich würde bei der Geringfügigkeit dieser Correction den eingeschlagenen Gang weniger bedauern, wenn nicht die Bestimmung mit der Lane'schen Flasche noch immer einige kleine Irrthümer mehr in die Rechnung mit einführte, die bei der Angabe durch A vermieden werden konnten. Für die Entladung über A allein fand ich, wenn der Strich auf der Scheibe der Mikrometerschraube auf $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 gestellt, d. h. wenn die Schraube um $\frac{1}{2}$, um eine, zwei u. s. w. Umdrehungen zurückgeführt wurde, wobei die Kugeln bei 0 noch etwa um $\frac{1}{4}$ Umdrehung von einander abstanden, folgende nach der Lane'schen Flasche gezählte Ladungen der Batterie:

Digitized by Google

Umdr.	L. F.	Umdr.	L. F.
$\frac{1}{2}$	7,00	2	20,25
1	12,00	$2\frac{1}{2}$	24,12
$1\frac{1}{4}$	16,25	3	28,25

Nach dieser Tabelle giebt von $1\frac{1}{2}$ ab jede volle Umdrehung der Schraube ein Quantum von 8 L. F. mehr, und die Werthe q', q''... können für jeden Stand mit voller Sicherheit berechnet werden. — Ich gehe hiernach zu den Beobachtungen selbst über. Bei den ersten drei Reihen befand sich das Thermometer *H* in der Leitung, und den veränderlichen Draht *C F G L* (Fig. 10, Taf. I), bildeten 1) der Kupferdraht II von 19′ Länge, 2) Thermom. *N* mit $2\frac{1}{4}$′ Kupfer von gleicher Stärke, 3) Therm. *N* mit 4′ Neus. *V*. Das Thermometer *N* war genau eben so, wie in der oben citirten Abhandlung. Bei jedem Stande der Kugeln *A* wurden wenigstens zwei Beobachtungen gemacht, und ich will, um die ganze Methode klar und mit allen ihren Leistungen vorzuführen, das volle Detail angeben, indem ich mit 0 ausdrücke, dafs über *A* kein Funke erfolgte, dagegen mit +, wo dieser eintrat. Die veränderlichen Drähte reichten übrigens mit ihrem Ende bis *E* (Fig. 10) und schlossen den zweiten Funkenmesser mit verbundenen Kugeln *B* in sich. Es ergab sich nun:

Erste Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über *M*: 26,00 L. F., also Q=26,87 L. F.

Kupferdraht. *A* auf 1 : + + ; $1\frac{1}{2}$: + + ; 2 : 0 0 ; $1\frac{3}{4}$: + + ; $1\frac{13}{16}$: + + ; $1\frac{7}{8}$: 0 0 ; — q' aus $1\frac{13}{16}$ = 18,50 L. F.

Therm. N und $2\frac{1}{4}$′ *K.* *A* auf $\frac{1}{2}$: + + ; $\frac{5}{8}$: + + ; $\frac{3}{4}$: + + ; 1 : 0 0 ; $\frac{7}{8}$: 0 0 ; $\frac{13}{16}$: 0 0 ; $\frac{3}{4}$: + + ; — q'' aus $\frac{27}{32}$ = 9,81 L. F.

Therm. N und 4′ *Neus.* *A* auf 1 : + + ; $1\frac{1}{4}$: 0 0 ; $1\frac{1}{8}$: 0 0 ; $1\frac{1}{16}$: + + ; $1\frac{1}{8}$: 0 0 ; q''' aus $1\frac{3}{32}$ = 12,77 L. F.

Die Berechnung giebt f'=2,210 , f''=0,575 , f'''=0,906 , also, wenn man die compensirte Länge des Kupferdrahts mit 1 bezeichnet:

Digitized by Google

compens. Länge von Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}260$
- - - Therm. N und $4'$ Neus. $=0{,}410$

Zweite Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=29{,}10$ L. F., also $Q=30{,}07$ L. F.

Kupferdraht. A auf $2:++$; $2\frac{1}{4}:00$; $2\frac{1}{8}:00$; $2_{\frac{1}{16}}:00$; $2_{\frac{1}{32}}:0+++$; $2_{\frac{1}{16}}:00$; $-q'$ aus $2_{\frac{1}{32}}=20{,}50$ L. F.

Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ *K.* A auf $1\frac{1}{8}:00$; $1:00$; $\frac{7}{8}:++$; $\frac{15}{16}:0+++$; $\frac{31}{32}:00$; q'' aus $\frac{15}{16}=11{,}37$ L. F.

Therm. N und $4'$ *Neus.* A auf $1\frac{1}{2}:00$; $1\frac{1}{4}:++$; $1\frac{3}{8}:00$; $1_{\frac{5}{16}}:00$; $1_{\frac{9}{32}}:++$; q''' aus $1\frac{9}{64}=14{,}45$ L. F.

Hieraus $f'=2{,}142$, $f''=0{,}608$, $f'''=0{,}925$ und:
compens. Länge von Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}284$
- - - Therm. N und $4'$ Neus. $=0{,}432$.

Dritte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=23{,}40$ L. F., also $Q=24{,}18$ L. F.

Kupferdraht. A auf $2:00$; $1\frac{3}{4}:00$; $1\frac{1}{2}:++$; $1\frac{5}{8}:00$; $1_{\frac{9}{16}}:++$; $1_{\frac{19}{32}}:+0$; $-q'$ aus $1\frac{9}{32}=16{,}90$ L. F.

Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ *K.* A auf $\frac{3}{4}:00$; $\frac{5}{8}:++$; $\frac{11}{16}:++$; $\frac{23}{32}:00$; $-q'$ aus $\frac{45}{64}=9{,}19$ L. F.

Therm. N und $4'$ *Neus.* A auf $1:00$; $\frac{7}{8}:++$; $\frac{15}{16}:++$; $\frac{31}{32}:0+00$; $\frac{15}{16}:++$; $-q'''$ aus $\frac{81}{32}=11{,}69$ L. F.

Hieraüs $f'=2{,}321$, $f''=0{,}613$, $f'''=0{,}936$ und:
compens. Länge von Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}264$
- - - Therm. N und $4'$ Neus. $=0{,}403$.

Nach diesen Beobachtungen gestaltete ich den Schliefsungsdraht zu Beobachtungen mit den Luftthermometern um; H gab die Erwärmung im Hauptdrahte; den einen Zweig bildete der $19'$ lange Kupferdraht mit Einschlufs des Funkenmessers B mit seinen zugeschraubten Kugeln, den andern Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. oder Therm. N und $4'$ Neus.

Digitized by Google

Die Angaben von N wurden auf Grade in H reducirt, und diese selbst nach der früher mitgetheilten Tabelle corrigirt. Die compensirten Längen der Drähte giebt die bekannte Gleichung $\lambda'' = \left(\sqrt{\frac{H}{N}} - 1\right)\lambda'$. So fand sich:

Vierte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie $= 20{,}6$ L. F.
Zweig: Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $N = 13{,}70$, $H = 22{,}87$;
Zweig: Therm. N und $4'$ Neus. $N = 6{,}85$, $H = 13{,}56$;
daraus, wenn die compensirte Länge des Kupferdrahts $= 1$ gesetzt wird:
compens. Länge von Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $= 0{,}292$
- - - Therm. N und $4'$ Neus. $= 0{,}407$.

Fünfte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie $= 15{,}4$ L. F.
Zweig: Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $N = 7{,}89$, $H = 12{,}65$;
Zweig: Therm. N und $4'$ Neus. $N = 3{,}68$, $H = 7{,}42$;
daraus:
compens. Länge von Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $= 0{,}266$
- - - Therm. N und $4'$ Neus. $= 0{,}420$.

Sechste Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie $= 18{,}0$ L. F.
Zweig: Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $N = 10{,}81$, $H = 17{,}11$;
Zweig: Therm. N und $4'$ Neus. $N = 5{,}05$, $H = 10{,}31$;
daraus:
compens. Länge von Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ K. $= 0{,}258$
- - - Therm. N und $4'$ Neus. $= 0{,}428$.

Stellt man die vorstehenden Beobachtungen zusammen, so hat man folgende Angaben für die compensirten Längen auf $19'$ Kupferdraht $= 1$ bezogen:

Digitized by Google

Mittelst des Funkenmessers.			Mittelst der Thermometer.		
No.	*N* und $2\frac{1}{4}'$ K.	*N* und 4′ Neus.	No.	*N* und $2\frac{1}{4}'$ K.	*N* und 4′ Neus.
1	0,260	0,410	4	0,292	0,407
2	0,284	0,432	5	0,266	0,420
3	0,264	0,403	6	0,258	0,428
Mittel	0,269	0,415	Mittel	0,272	0,418

Beide Angaben stimmen, wie man sieht, vollkommen überein, und auch die einzelnen Werthe zeigen, dafs beide Methoden ungefähr einen gleichen Grad von Sicherheit gewähren.

Um noch unter einfacheren Verhältnissen zu experimentiren, liefs ich Thermometer *H* fort, und bestimmte zunächst die compensirten Längen der vorigen drei Drähte. Dieſs gab:

Siebente Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=33{,}50$ L. F.; also $Q=34{,}34$ L. F.

Kupferdraht. *A* auf $2\frac{1}{7}$: + + ; $2\frac{3}{4}$: 0 0 ; $2\frac{5}{8}$: + + ; $2\frac{11}{16}$: + + ; $2\frac{4}{4}$: 0 0 ; $-q'$ aus $2\frac{23}{32}=26{,}50$ L. F.

Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ *K.* *A* auf $1\frac{1}{4}$: + + ; $1\frac{1}{2}$: + + ; $1\frac{5}{8}$: + 0 0 0 ; $1\frac{9}{16}$: + + + ; $1\frac{19}{32}$: + + + ; $1\frac{5}{8}$: 0 + 0 ; $-q''$ aus $1\frac{5}{8}=17{,}15$ L. F.

Therm. N und 4′ *Neus.* *A* auf 2 : 0 0 ; $1\frac{3}{4}$: + + ; $1\frac{7}{8}$: + + ; $1\frac{15}{16}$: + + ; 2 : 0 0 ; $-q'''$ aus $1\frac{31}{32}=20{,}00$ L. F.

Hieraus $f'=3{,}380$, $f''=0{,}998$, $f'''=1{,}395$ und:

compens. Länge von Therm. *N* und $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}295$

- - - Therm. *N* und 4′ Neus. $=0{,}413$.

Achte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=21{,}70$ L. F.; also $Q=22{,}24$ L. F.

Kupferdraht. *A* auf $1\frac{3}{4}$: 0 0 ; $1\frac{5}{8}$: + + 0 ; $1\frac{29}{32}$: 0 0 ; $-q'$ aus $1\frac{5}{8}=17{,}16$ L. F.

Therm. N und $2\frac{1}{4}'$ *K.* *A* auf $\frac{3}{4}$: + + ; $\frac{7}{8}$: 0 0 ; $\frac{15}{16}$: + + ; $\frac{27}{32}$: + + ; $\frac{7}{8}$: 0 0 ; $-q''$ aus $\frac{55}{64}=10{,}60$ L. F.

Therm. N und 4′ *Neus.* *A.* auf 1 : + + ; $1\frac{1}{16}$: + + ; $1\frac{3}{32}$: + + ; $1\frac{5}{8}$: 0 0 ; $-q'''$ aus $1\frac{71}{64}=12{,}90$ L. F.

Digitized by Google

Hieraus $f'=3{,}378$, $f''=0{,}911$, $f'''=1{,}381$ und:

compens. Länge von Therm. *N* und $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}269$

- - - Therm. *N* und 4′ Neus. $=0{,}409$.

Das Mittel aus beiden Reihen liefert:

compens. Länge von Therm. *N* und $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}282$

- - - Therm. *N* und 4′ Neus. $=0{,}411$.

Werthe die mit den obigen übereinstimmen.

Damit die Drähte noch einfacher würden, wie in Fig. 11, Taf. I, bestimmte ich die Längen von 4′ und 8′ Neus. *V*. Somit:

Neunte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=42{,}20$ L. F. ; also $Q=43{,}25$ L. F.

Kupferdraht. *A* auf 4 : 0 ; $3\frac{1}{2}$: + ; $3\frac{3}{4}$: 0 ; $3\frac{5}{8}$: 0 0 ; 3_{16}^{9} : 0 0 ; $3\frac{1}{2}$: + + ; $-q'$ aus $3_{32}^{17}=32{,}50$ L. F.

4′ *Neus.* *A* auf $2\frac{1}{2}$: 0 ; 2 : 0 ; $1\frac{1}{2}$: + ; $1\frac{3}{4}$: + ; $1\frac{7}{8}$: 0 0 ; 1_{16}^{13} : + + ; 1_{32}^{27} : 0 ; $-q''$ aus $1_{16}^{13}=18{,}70$ L. F.

8′ *Neus.* *A* auf $2\frac{1}{2}$: + ; $2\frac{3}{4}$: + ; 3 : 0 0 ; $2\frac{7}{8}$: 0 0 ; 2_{16}^{13} : + + ; 2_{32}^{25} : 0 0 ; $2\frac{7}{8}$: 0 ; $-q'''$ aus $2_{64}^{51}=26{,}50$ L. F.

Hieraus $f'=3{,}023$, $f''=0{,}762$, $f'''=1{,}582$ und:

compensirte Länge von 4′ Neus. $=0{,}252$

- - - 8′ Neus. $=0{,}525$.

Zehnte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=28{,}40$ L. F. ; also $Q=29{,}11$ L. F.

Kupferdraht. *A* auf 2 : + ; $2\frac{1}{4}$: 0 0 ; $2\frac{1}{8}$: + + ; 2_{16}^{3} : + + ; 2_{32}^{7} : 0 0 ; q' aus $2_{64}^{13}=21{,}87$ L. F.

4′ *Neus.* *A* auf $1\frac{1}{4}$: 0 0 ; $1\frac{1}{8}$: + + ; 1_{16}^{3} : 0 0 ; 1_{32}^{5} : + 0 + ; $-q''$ aus $1_{32}^{5}=13{,}29$ L. F.

8′ *Neus.* *A* auf $1\frac{1}{2}$: + + ; $1\frac{3}{4}$: + + ; $1\frac{7}{8}$: 0 0 ; 1_{16}^{13} : 0 0 ; 1_{32}^{25} : + + ; $-q'''$ aus $1_{64}^{51}=18{,}57$ L. F.

Hieraus $f'=3{,}021$, $f''=0{,}840$, $f'''=1{,}763$ und:

compensirte Länge von 4′ Neus. $=0{,}278$

- - - 8′ Neus. $=0{,}583$.

Digitized by Google

Endlich liefs ich aus dem veränderlichen Drahte den Funkenmesser B fort, indem das Ende der Drähte unmittelbar nach D (Fig. 11, Taf I) kam; ich erhielt:

Elfte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=28{,}40$ L. F, ; also $Q=29{,}11$ L. F,

Kupferdraht. A auf $2\frac{3}{16}$: 0 0 ; $2\frac{5}{32}$: + + ; $-q'$ aus $2\frac{11}{64}=21{,}62$ L. F.

4′ *Neus.* A auf $1\frac{5}{32}$: 0 0 ; $1\frac{1}{8}$: 0 0 ; $1\frac{3}{32}$: + + ; $-q''$ aus $1\frac{7}{64}=12{,}90$ L. F.

8′ *Neus.* A auf $1\frac{25}{32}$: 0 0 ; $1\frac{3}{4}$: + + ; $-q'''$ aus $1\frac{49}{64}=18{,}32$ L. F.

Hieraus $f'=2{,}886$, $f''=0{,}796$, $f'''=1{,}698$ und:

compensirte Länge von 4′ Neus. $=0{,}276$

- - - 8′ Neus. $=0{,}588$,

also Werthe, die den geringen Einflufs des Funkenmessers beweisen.

Da ich in der vorstehenden Methode ein Mittel in der Hand hatte, auch von längeren Drähten die compensirten Längen zu finden, was mir bei der Einrichtung meiner Thermometer nicht mit der erforderlichen Sicherheit möglich ist, so nahm ich den $2\frac{1}{4}$′ langen Kupferdraht und 1′ Neus. V, und fügte ihre Enden in C und D (Fig. 11, Taf. I) ein; das zweite Mal zog ich auch den 19′ langen Kupferdraht hinzu. Diese Versuche gaben:

Zwölfte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=45{,}60$ L. F. ; also $Q=46{,}74$ L. F.

$2\frac{1}{4}$′ *K.* A auf 1 : 0 0 ; $\frac{3}{4}$: + + ; $\frac{7}{8}$: 0 0 ; $\frac{13}{16}$: 0 0 ; $\frac{25}{32}$: 0 0 ; $\frac{3}{4}$: + + + ; $-q'$ aus $\frac{49}{64}=9{,}34$ L. F.

1′ *Neus.* A auf $\frac{1}{2}$: 0 0 ; $\frac{15}{32}$; + + ; $-q''$ aus $\frac{31}{64}$ $=6{,}72$ L. F.

Hieraus $f'=0{,}2497$, $f''=0{,}1809$ und:

compens. Länge von 1′ Neus. auf $2\frac{1}{4}$′ K. als Einheit $=0{,}725$.

Digitized by Google

Dreizehnte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie über $M=42{,}20$ L. F.; also $Q=43{,}25$ L. F.

Kupferdraht. A auf $3\frac{1}{2}$: 0 + 0; $3\frac{1}{3}\frac{5}{2}$: + +; $-q'$ aus $3\frac{3}{6}\frac{1}{4}=32{,}12$ L. F.

$2\frac{1}{4}'$ *K.* A auf $\frac{3}{4}$: 0 0; $\frac{2}{3}\frac{3}{2}$: 0 0; $\frac{1}{1}\frac{1}{6}$: + +; $-q''$ aus $\frac{4}{6}\frac{5}{4}=9{,}03$ L. F.

1′ *Neus.* A auf $\frac{1}{2}$: 0 0; $\frac{1}{3}\frac{5}{2}$: + +; $-q'''$ aus $\frac{3}{6}\frac{1}{4}$ $=6{,}72$ L. F.

Hieraus $f'=0{,}2886$, $f''=0{,}2639$, $f'''=1840$ und auf 19′ Kupferdraht als Einheit bezogen:

compensirte Länge von $2\frac{1}{4}'$ K. $=0{,}092$
- - - 1′ Neus. $=0{,}064$,

dagegen auf $2\frac{1}{4}'$ K. als Einheit bezogen:

compensirte Länge von 1′ Neus. $=0{,}697$.

Man sieht leicht, dafs diese Werthe den Satz bestätigen, dafs die compensirten Längen nicht nur auf lange, sondern eben so auch auf kurze Drähte passen, und dafs daher auch bei kurzen die von Riefs gegebene Formel über die frei werdende Wärme nur unter den von mir früher angegebenen beschränkten Umständen Anwendung findet. Um in dieser Beziehung schon jetzt das zu gewähren, was ich mit meinen Thermometern erreichen kann, wurden die amalgamirten Enden des $2\frac{1}{4}'$ langen Kupferdrahts auf $2\frac{1}{2}$ Zoll abgeschnitten und daran kleine Platten gelöthet, die die Länge desselben auf 2′ 1″ brachten. Diesen Draht und den von 1′ Neusilber, der schon solche Plättchen enthielt, spannte ich nach einander in die Klemmen des Luftthermometers N ein, so dafs hier eine doppelte Leitung entstand, in der der eine Zweig vom Thermometer N (ohne seine Verbindungsdrähte), der andere von einem der beiden Drähte gebildet wurde. Thermometer H war in der Hauptleitung. Diefs gab:

Vierzehnte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie $=18{,}00$ L. F.:

1′ Neus. als Zweig: $H=20{,}15$, $N=3{,}38$
2′ 1″ K. als Zweig: $H=23{,}90$, $N=4{,}65$,

Digitized by Google

also auf Thermometer N als Einheit bezogen:

compensirte Länge von 1′ Neus. $=0{,}693$

- - - 2′ 1″ K. $=0{,}788$,

woraus 2′ 1″ K. als Einheit genommen:

compensirte Länge von 1′ Neus. $=0{,}878$ folgt.

Funfzehnte Beobachtungsreihe.

Ladung der Batterie $=15{,}20$ L. F.:

1′ Neus. als Zweig: $H=14{,}97$, $N=2{,}40$

2′ 1″ K. als Zweig: $H=17{,}00$, $N=3{,}37$, hienach, auf Thermometer N als Einheit bezogen:

compensirte Länge von 1′ Neus. $=0{,}668$

- - - 2′ 1″ K. $=0{,}803$, und:

auf 2′ 1″ K. als Einheit:

compensirte Länge von 1′ Neus. $=0{,}832$.

Der Mittelwerth aus beiden Beobachtungen ist, für 2′ 1″ K. $=1$ genommen: 1′ Neus. $=0{,}855$.

Reducirt man dagegen das Mittel aus den beiden Beobachtungen mittelst des Funkenmessers von $2\frac{1}{4}$′ K. auf 2′ 1″ K., so ist: 1′ Neus. $=0{,}768$.

Die beiden Werthe stimmen zwar nicht vollkommen überein, doch fallen sie noch nahe genug auf einander, dafs man die Differenz auf Rechnung des Luftthermometers setzen kann, das nach seiner Construction gerade hier, wo es einen so kurzen Zweig gegen sich hat, Veranlassung zu einem kleinen Nebenstrome geben mufs. — Weiter bildete ich mit dem empfindlicheren Luftthermometer N einen Schliefsungsbogen der Batterie, der die beiden kurzen Drähte, nach Fig. 12, Taf. I, als Zweigbahnen in einem Quadrate von 9 Zoll Seite enthielt. N ist das Thermometer, AE und BF Kupferdrähte von 10 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser, ADB der Neusilber-, ACB der Kupferdraht; die übrigen Theile der Hauptleitung bestehen gleichfalls, bis auf den Henley'schen Auslader M aus Kupferdraht. Ich machte nun fünf Beobachtungsreihen: 1) wenn beide Drähte D und C entfernt, und A und B mit einem sehr dicken kupfernen Stab geschlossen wurden; 2) wenn man nur den Kupferdraht C einschaltete; 3) wenn man nur den

Digitized by Google

Neusilberdraht *D* einfügte; 4) wenn beide Drähte, wie in der Fig. 12, in *A* und *B* waren; endlich 5) eine Repetition von No. 1. Die vollständigen Beobachtungen am Thermometer *N* gaben bei einer Ladung der Batterie zu 15,00 L. F.:

No. 1. $20\frac{1}{2}$, $20\frac{1}{4}$, 20 , $20\frac{1}{2}$, $20\frac{1}{4}$; Mittel $=20{,}30$
No. 2. $20\frac{1}{2}$, $20\frac{1}{4}$, 20
No. 3. $14\frac{1}{4}$, $14\frac{1}{8}$, $14\frac{1}{4}$, $14\frac{3}{8}$, $14\frac{1}{4}$; Mittel $=14{,}25$
No, 4. 18 , 18 , 18 , $17\frac{3}{4}$, 18 ; Mittel $=17{,}95$
No. 5. $20\frac{1}{4}$, $20\frac{1}{2}$, $20\frac{1}{2}$, $20\frac{1}{4}$, $20\frac{1}{2}$; Mittel $=20{,}40$.

Der Widerstand von 1′ Neus. ist hiernach, auf die Hauptleitung als Einheit bezogen, $=0{,}425$, der Widerstand des Kupferdrahts dagegen zu geringfügig, um mit Sicherheit berechnet werden zu können. Da aber nach der schon citirten Abhandlung 38′ Kupferdraht II einen Widerstand von 0,354 darbieten, wenn 4′ Neus. auf 2,60 stehen, so ist hier der Widerstand von 2′ 1″ K. $=0{,}012$ zu setzen. Mittelst der compensirten Längen 2′ 1″ K. $=1$ und 1′ Neus. $=0{,}768$ berechnet sich nun die Beobachtung unter No. 4 aus

$$\frac{20{,}35}{1+\left(\frac{1}{1{,}768}\right)^2 0{,}425+\left(\frac{0{,}768}{1{,}768}\right)^2 0{,}012}$$

zu 17,88, fast genau wie verlangt wird. Mit den Längen, die das Luftthermometer giebt, findet man 18,07. Könnte ich noch mit meinen jetzigen Thermometern die Wärme in den beiden Zweigen bestimmen, so würde sich die Unzulänglichkeit der vereinfachten Formel von Riefs noch auffallender hervorstellen; meine Formel giebt nämlich, wenn beide Zweige geschlossen sind:

im Thermometer *N*	17,88
im Kupferdraht	3,37
im Neusilberdraht	5,72;

die vereinfachte Formel dagegen:

im Thermometer *N*	20,11
im Kupferdraht	19,02
im Neusilberdraht	0,015.

Freilich ist hier der erste Werth schon unrichtig, doch würden, wie man sieht, die beiden anderen, mit Sicher-

Digitized by Google

heit beobachtet, noch bei weitem evidentere Resultate darbieten; auf jedem Fall leuchtet wohl so viel ein, dafs die vereinfachte Formel nur geprüft werden kann, wenn von den beiden Zweigen des Schliefsungsbogens der eine aus einem feinen schlecht leitenden, der andere aus einem starken gut leitenden Draht gebildet ist.

Zum Schlusse will ich, wie ich oben bemerkte, noch eine Beobachtung mittheilen, die den Werth der vorliegenden Untersuchungen für die Theorie des Blitzableiters nachweisen soll. Von dem Henley'schen Auslader an bilde ich einen ununterbrochenen Schliefsungsbogen, der nach einander aus 2′ K. von 0‴,50 Durchm., aus 19′ K. von 0‴,49 Durchm. und aus $2\frac{1}{2}$′ K. von $\frac{3}{4}$‴ Durchm. besteht, der also eine vortreffliche Ableitung gewährt, auf die der Blitz durch die Kugel des Ausladers führt und zur Aufsenseite der Batterie, d. h. zur Erde, gelangt. Nach den ersten 2 Fufs Kupferdraht dieser Leitung stelle ich den Funkenmesser mit aufgeschraubten Kugeln, und bringe von ihm ab eine andere Leitung zur Aufsenseite der Batterie an, die entweder aus einem $2\frac{1}{2}$′ langen Kupferdrahte von $\frac{3}{4}$ Lin. Durchm., oder aus 8′ Neus. *V*, oder endlich aus 20′ Neus. *V*, besteht. Die ganze Vorrichtung zeigt Fig. 13, Taf. I. *I* ist die Innenseite der Batterie, *M* der Henley'sche Auslader, *BC* 2′, *CEFD* 19′ und *DK* $2\frac{1}{2}$ Kupferdraht; *A* sind die Kugeln des mit *C* und *G* verbundenen Funkenmessers und *GK* die andere Leitung nach dem Erdboden, die übrigens bei 20′ Neus. weiter seitwärts fortgeleitet wurde. Die Kugeln des Henley'schen Ausladers standen um 35,00 L. F. aus einander, und es zeigte sich über *A* ein Funke, wenn die Kugeln *A* auf folgende Abstände bei den verschiedenen Leitungen gestellt wurden:

Bei $2\frac{1}{2}$′ K.	Bei 8′ Neus.	Bei 20′ Neus.
$2\frac{5}{8}$: + +	$2\frac{13}{16}$: + +	3 : + +
$2\frac{11}{16}$: + +	$2\frac{7}{8}$: + +	$3\frac{1}{16}$: + +
$2\frac{3}{4}$: + +	$2\frac{15}{16}$: + +	$3\frac{1}{8}$: + +
$2\frac{13}{16}$: 0 0	3 : 0 0	$3\frac{3}{16}$: + +
=26,50 L. F.	=28,00 L. F.	$3\frac{1}{4}$: 0 0
		=30,00 L. F.

Digitized by Google

Ich habe diese Beobachtungen vielfach abgeändert, die Drähte bald so, bald anders geführt, die zweite Ableitung vor- und rückwärts verwechselt, aber immer erschienen diese sicher sehr auffallenden Resultate. Um über den Funken bei A, der lebhaften Glanz zeigt, zunächst eine Aufklärung zu erhalten, und nicht durch irgend eine fehlerhafte Anordnung getäuscht zu werden, liefs ich Alles in seiner Lage, wie es bei 20′ Neus. stand, schaltete nur statt der 2′ K. (BC) das Thermometer H in die Hauptleitung ein, und stellte die Kugeln des Henley'schen Ausladers näher an einander, damit eine Thermometerbeobachtung möglich würde. Wurde nun der lange Kupferdraht in C ausgehängt, ebenso das Neusilber in G, dagegen von hier $2\frac{1}{2}$′ K. ($\frac{3}{4}$‴ Durchm.) nach K geführt, so gab das Thermometer bei verbundenen Kugeln A 24,22 an; wurde der letztere Draht wieder entfernt und dafür der 19′ lange Draht in C eingefügt, so lieferte, ohne dafs ein Funke über die weit aufgeschraubten Kugeln A schlug, das Thermometer 20,48, endlich gab es nur 1,62, wenn wieder der lange Draht aus C entfernt und 20′ Neusilber in G mit verbundenen Kugel A eingelegt waren. Hieraus berechnen sich die Widerstände von 19′ K. zu 0,183 und von 20′ Neus. V zu 13,95, wenn der Widerstand der ersten Verbindung zur Einheit angenommen wird. Diese Einheit stimmt fast genau mit der in der schon mehrfach citirten Abhandlung angewandten überein, und dort gab der lange Kupferdraht einen Widerstand $=0{,}178$ und 20′ Neus. $=13{,}00$; demnach kann in der Verbindung der Theile hier nichts Fehlerhaftes vorkommen. Hiernach wurden die Kugeln des Henley'schen Ausladers weiter auseinandergerückt, und bei geschlossenen Kugeln A nur die Leitung durch 20′ Neus. gelassen; das Thermometer gab 6,53, lieferte dagegen 24,87, wenn auch der Kupferdraht in C eingelegt wurde, und sich die Kugeln A gerade in dem weitesten Abstande befanden, bei welchem noch ein Funke überschlug. Nachdem ich auch hier noch die Kugeln zur vollständigen Berührung gebracht hatte, blieb die Angabe des Thermometers auf 24,25

Digitized by Google

stehen, also nahe auf derselben Höhe wie vorher, so dafs auch beim Funkenschlag die Vertheilung nach den compensirten Längen der Drähte erfolgen mufs. Setzt man nun den Widerstand des einen Zweiges auf 0,183, $2\frac{1}{2}'$ K. =0,192, hiernach den des anderen von 20′ Neus. auf 13,45 und der Hauptleitung auf 1 bis $2\frac{1}{2}'$ K. =0,91, bezeichnet man ferner die compensirte Länge des ersteren Zweiges mit 1, das andere mit x, so berechnet sich der Werth dieser Gröfse aus der Gleichung:

$$\frac{6{,}50\times 14{,}36}{0{,}91+\left(\frac{x}{1+x}\right)^2 0{,}192+\left(\frac{1}{1+x}\right)^2 13{,}45}=24{,}87,$$

woraus $x=1{,}186$ folgt. Dieſs giebt für 4′ Neus. 0,2965, oder von $21\frac{1}{2}'$ K. auf 19′ K. als Einheit zurückgeführt, die compensirte Länge von 4′ Neus. =0,262, was mit den oben gefundenen Werthen (Reihe 9 und 10) recht gut übereinstimmt. — Blicken wir auf die vorstehenden Resultate zurück, so schlägt die Ladung der Batterie in einer Weite von 2,84 Linien auf den gut leitenden Kupferdraht über; $21\frac{1}{2}'$ vor seinem Ende, das zur Aufsenseite der Batterie reicht, und bis wohin die Leitung nur noch einen Widerstand von 0,192 hat, bietet sich eine andere Leitung dar, die ebenfalls zum Erdboden hinführt; die Ladung trennt sich und schlägt auf diese Seitenleitung über; wenn sie aus $2\frac{1}{2}'$ K. mit 0,09 Widerstand besteht, auf eine Entfernung von 2,10 Linien, besteht sie aus 8′ Neus. mit einem Widerstande von 5,38 auf eine Entfernung von 2‴,23, endlich wenn 20′ Neus. da sind mit einem Widerstande von 13,45, also dem 70fachen der andern Leitung, sogar auf eine Distanz von 2‴,40, was $\frac{6}{7}$ der ursprünglichen Schlagweite ausmacht. Im letzteren Falle schlägt der 0,458ste Theil, d. h. fast die Hälfte der Ladung auf die schlechtere Leitung über. Wenn man diese Resultate auf den Blitz überträgt, der oftmals eine so bedeutende Schlagweite hat, so vermag man leicht einzusehen, wie auch geringe Seitenleitungen, die dem Blitzableiter nicht einmal zu nahe kommen, die gefährlichsten Folgen herbeiführen können, und wie man sich hüten müsse vor Annahme des allgemein eingeführten Satzes, dafs der

Digitized by Google

Blitz nur der besseren Leitung folge. Ueberdiefs ist es keineswegs nöthig, dafs die Neusilberkette ununterbrochen fortläuft, denn wenn ich sie mit dem zweiten Funkenmesser in der Mitte unterbrach, so brauchte ich nur die Kugeln *A* näher an einander zu schrauben, um den Seitenschlag über beide Lücken zu führen.

Meiningen, im August 1845.

V. *Nachtrag zu dem Aufsatze: Ueber den Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine Ebene, insbesondere durch eine kreisförmige* [1]*);*

vom Stud. Kirchhoff,
Mitglied des physikalischen Seminars zu Königsberg.

Ich habe mich in diesem Aufsatze damit beschäftigt, die Elektricität zu ermitteln, die sich in einer Metallscheibe bildet, durch welche man einen constanten galvanischen Strom gehen läfst, und eine Beobachtungsmethode angegeben, durch welche ich das theoretisch gefundene Resultat experimentell geprüft habe. Es giebt noch ein anderes nahe liegendes Mittel, hier die Theorie mit dem Experimente zu vergleichen; nämlich die Beobachtung der Wirkung der Scheibe auf eine Magnetnadel; ich habe über diese Wirkung mit einer kreisförmigen Scheibe, bei der der Strom durch die beiden Endpunkte eines Durchmessers ein- und austrat, Experimente angestellt, und will jetzt angeben, in wie weit ich die Beobachtungen mit der Rechnung in Uebereinstimmung fand. Es ist meine Absicht zuerst die theoretischen Betrachtungen auseinanderzusetzen, die der Rechnung zum Grunde liegen, und dann die Versuche zu beschreiben, die ich gemacht habe.

Hängt man über einer horizontalen Scheibe, die von galvanischen Strömen durchflossen wird, eine Magnetnadel auf, so erleidet diese eine Ablenkung aus dem magnetischen Me-

1) Annalen, Bd. 64, S. 497.

Digitized by Google

Meridiane. Um diese berechnen zu können, ist es nöthig zuerst die Wirkung der Scheibe auf einen Magnetpol zu ermitteln, oder vielmehr nur die horizontale Componente dieser Wirkung. Wir wollen diese Aufgabe unter einer Voraussetzung behandeln, welche es möglich macht, sie sehr leicht allgemein zu lösen, nämlich unter der Voraussetzung, dafs sich der Magnetpol unendlich nahe an der Scheibe befindet. In diesem Falle tragen zu der horizontalen Componente nur die Theile der Scheibe bei, welche unmittelbar unter dem Magnetpol liegen; alle entfernt liegenden Theile derselben geben nur eine verticale Componente, weil die Richtung der Kraft, mit der ein Stromelement auf einen Pol wirkt, senkrecht auf der durch beide gelegten Ebene ist. Die horizontale Componente ändert sich also nicht, wenn wir annehmen, dafs die entfernt liegenden Theile auf eine andere, als die wirklich stattfindende, Weise von Strömen durchflossen werden; denken wir uns die Scheibe unbegränzt, und überall in der Richtung und mit der Intensität von Elektricität durchströmt, als an dem unter dem Pole liegenden Theile, so kommt unsere Aufgabe darauf zurück: die Wirkung einer gleichmäfsig von Elektricität durchflossenen, unbegränzten Ebene auf einen Magnetpol zu ermitteln.

Wir machen die gegebene Ebene zur xy Ebene eines rechtwinkligen Coordinatensystems, nennen die Coordinaten des Poles a, b, c, die Quantität magnetischer Flüssigkeit, die er enthält, μ, die Coordinaten eines Punktes der Ebene x, y, den Winkel, den die Richtung der Ströme mit der x Axe bildet φ und die Intensität derselben i; dann sind die nach der x und y Axe genommenen Componenten der Kraft, welche von der Ebene auf den Pol ausgeübt wird:

$$X = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-\mu i c . \sin\varphi}{((x-a)^2+(y-b)^2+c^2)^{\frac{3}{2}}} . dx\,dy$$

$$Y = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu i c . \cos\varphi}{((x-a)^2+(y-b)^2+c^2)^{\frac{3}{2}}} . dx\,dy.$$

Digitized by Google

Diese Integrale lassen sich leicht auflösen; ihre Werthe sind:

$$X = -2\pi\mu i.\sin\varphi$$
$$Y = \quad 2\pi\mu i.\cos\varphi.$$

Wir haben gesehen, dafs dieselben Ausdrücke auch noch gelten werden, wenn die Scheibe nicht gleichmäfsig von Elektricität durchströmt wird, sobald sich der Pol nur nahe genug an derselben befindet; dann müssen aber für i und φ die Werthe gesetzt werden, die diesen Gröfsen für die Projection des Poles auf die Scheibe zukommen. Befolgen die Ströme *das* Gesetz, dafs die elektrische Spannung eines jeden Punktes x, $y = u(x, y)$ ist, so ist für diesen Punkt, wenn die Leitungsfähigkeit der Scheibe $= 1$ gesetzt wird:

$$i.\sin\varphi = -\frac{du}{dy}$$
$$i.\cos\varphi = -\frac{du}{dx}.$$

Sind also die horizontalen Coordinaten des Poles x und y, so sind die Kräfte, die auf ihn wirken:

$$X = \quad 2\pi\mu.\frac{du}{dy}$$
$$Y = -2\pi\mu.\frac{du}{dx}.$$

Hieraus findet man nun leicht, dafs eine Magnetnadel, die sich sehr nahe an der Scheibe befindet, bei der man die magnetischen Flüssigkeiten in ihren Endpunkten concentrirt denken kann, und welche um ihren Mittelpunkt in einer horizontalen Ebene drehbar ist, ein Drehungsmoment erleidet, welches:

$$= \pi M\left(\frac{du(x', y')}{dl} + \frac{du(x'', y'')}{dl}\right)$$

ist, wo M das magnetische Moment der Nadel, x', y' und x'', y'' die horizontalen Coordinaten ihrer Endpunkte bezeichnen, und $\frac{d}{dl}$ die Differentiation nach der Richtung ihrer Axe andeuten soll.

Hat also die Nadel die Ablenkung ψ aus dem magnetischen Meridiane durch die Scheibe erlitten, so haben wir, wenn H die horizontale Componente des Erdmagnetismus bezeichnet, die Gleichung:

Digitized by Google

$$H.\sin\psi = \pi\left(\frac{du(x', y')}{dl} + \frac{du(x'', y'')}{dl}\right).$$

Mit dieser Gleichung habe ich die Beobachtungen, welche ich gemacht habe, verglichen. Die Voraussetzungen, welche in der obigen Betrachtung über die Magnetnadel gemacht sind, suchte ich möglichst dadurch zu erfüllen, dafs ich eine sehr kleine Nadel anwandte, und diese der Scheibe beinahe bis zur Berührung näherte. Bei der Kleinheit der Nadel (sie bestand aus einem $\frac{3}{4}$ Zoll langen, dünnen Drahtstücke) glaubte ich mich berechtigt, sie als eine magnetische Linie ansehen zu können, bei der die magnetischen Momente der einzelnen Molecüle constant wären, und die Axen derselben die Richtung der Linie selbst hätten; für eine solche Linie aber kann man immer zwei magnetische Pole substituiren, die sich in ihren Endpunkten befinden. Unter der Nadel befand sich eine kreisförmige Scheibe von Staniol, deren Durchmesser 10 Zoll war; sie war auf ein Stück Spiegelglas geklebt, und liefs sich mit diesem in einer gegen den magnetischen Meridian senkrechten Richtung so verschieben, dafs der Mittelpunkt der Nadel immer in einem Durchmesser blieb. An den Enden *des* Durchmessers, welcher mit dem magnetischen Meridiane zusammenfiel, waren die Enden zweier Drähte festgeklemmt, die den Strom einer Daniell'schen Kette durch die Scheibe hindurchleiteten. Um den Einfluſs dieser Drähte auf die Ablenkung der Nadel möglichst zu beseitigen, wurden dieselben in der Ebene der Scheibe gehalten. Das Experiment wurde nun so angestellt, dafs vermittelst eines Spiegelapparats die verschiedenen Ablenkungswinkel, ψ, beobachtet wurden, die verschiedenen Abständen des Mittelpunktes der Nadel von dem Mittelpunkte der Platte, ϱ, entsprachen. Wurde die Richtung des Stromes umgekehrt, oder wurde aus ϱ, $-\varrho$ gemacht, so hätte die Gröfse der Ablenkung ungeändert bleiben müssen, wenn keine störenden Einflüsse da gewesen wären; die Ablenkung änderte sich aber, theils defswegen, weil die Verbindungslinie der Einströmungspunkte nicht genau mit dem magnetischen Meridiane zu-

Digitized by Google

sammenfiel, theils wegen eines constanten Fehlers von ϱ, theils wegen des Einflusses der zuleitenden Drähte, theils endlich wegen der Ungleichmäfsigkeit der Staniolscheibe. Die Ablenkungen waren:

	Bei posit. Strom.	Bei negat. Strom.
für $\varrho =$ 0	94,8	96,2
1	90,0	93,8
2	87,8	89,2
3	80,6	81,6
4	71,4	72
5	61,0	61,6
für $\varrho = -1$	93,4	96,3
-2	89,9	90,9
-3	83,0	83,3
-4	74,0	74,8
-5	64,2	64,5.

Ich glaubte den Werthen, welche die Ablenkungen erhalten hätten, wenn die angedeuteten Störungen nicht da gewesen wären, nahe zu kommen, indem ich aus den je vier zusammengehörigen Werthen die arithmetischen Mittel nahm. Dadurch erhielt ich folgende Werthe für ψ:

für $\varrho = 0$	95,5
1	93,4
2	89,5
3	82,2
4	73,1
5	62,8.

Ich will über die angegebenen Beobachtungen noch bemerken, dafs nach je zweien die Intensität des Stromes und die Richtung des magnetischen Meridians an demselben Apparate beobachtet, und durch Interpolation gefunden wurde, welchen Werth die Intensität, und welche Lage der Meridian zur Zeit einer jeden Ablenkungsbeobachtung hatte. Die angegebenen Zahlen sind auf eine constante Intensität reducirt. (Die Einheit für ψ ist 2',6, für ϱ $\frac{5}{7}$ Zoll.) Um nun die Beobachtungen mit der Theorie zu vergleichen, berechnen wir ψ aus der Gleichung:

$$H \sin \psi = \pi \cdot \left(\frac{du(x', y')}{dl} + \frac{du(x'', y'')}{dl} \right).$$

Legen wir den Anfangspunkt der Coordinaten in den Mit-

Digitized by Google

telpunkt der Scheibe, und die x Axe in den magnetischen Meridian, so ist, wenn wir den Radius der Scheibe R nennen:

$$u = A + B \cdot log \frac{(x+R)^2+y^2}{(x-R)^2+y^2},$$

wo A und B unbekannte Constanten sind. Da der Ablenkungswinkel der Nadel sehr klein ist, so können wir:

$$x' = \frac{L}{2} \qquad x'' = -\frac{L}{2}$$
$$y' = \varrho \qquad y'' = \varrho$$

setzen, wo L die Länge der Magnetnadel, ϱ den Abstand ihres Mittelpunktes vom Mittelpunkte der Scheibe bezeichnet. Schreiben wir ferner noch $\frac{d}{dx}$ für $\frac{d}{dl}$ und ψ für $sin\,\psi$, so erhalten wir:

$$\psi = K \cdot \frac{\left(R-\frac{L}{2}\right)\left(R+\frac{L}{2}\right)+\varrho^2}{\left\{\left(R-\frac{L}{2}\right)^2+\varrho^2\right\}\left\{\left(R+\frac{L}{2}\right)^2+\varrho^2\right\}}.$$

Berechnen wir nach dieser Formel ψ, indem wir dem ϱ die verschiedenen Werthe geben, für welche wir die Ablenkung der Nadel beobachtet haben, so finden wir, wenn wir K passend bestimmen, folgende Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und den Beobachtungen:

ϱ.	Rechnung	Beobachtet.	Fehler.
0	96,3	95,5	+0,8
1	94,4	93,4	+1,0
2	88,8	89,5	−0,7
3	81,3	82,2	−0,9
4	72,4	73,1	−0,7
5	63,5	62,8	+0,7.

Digitized by Google

VI. *Ueber die durch einen kräftigen Elektromagnet bewirkte, im polarisirten Lichte sich kundgebende Molecularveränderung flüssiger und fester Körper; von Rud. Boettger.*

(Mitgetheilt vom Verfasser aus dessen „*Beiträge zur Physik und Chemie*," III. Heft.)

Die interessante Entdeckung Faraday's, von welcher bis jetzt nur ganz unklare und verworrene Bruchstücke durch politische Zeitschriften bekannt wurden, und deren ich bereits früher [1]) in der Kürze Erwähnung gethan, hat seitdem meine ganze Aufmerksamkeit in einem so hohen Grade gefesselt und in Anspruch genommen, dafs man es verzeihlich finden wird, wenn ich, obwohl uns noch immer directe und genaue Nachrichten vom Entdecker selbst zur Zeit fehlen, von einer grofsen Reihe eigener Beobachtungen und Versuche, hier vorläufig schon diejenigen in der Kürze heraushebe, aus welchen mir hervorzugehen scheint, dafs ein Magnet oder ein Elektromagnet nicht sowohl *direct einen polarisirten Lichtstrahl afficirt*, sondern dafs der Magnetismus nur in sofern auf denselben eine wahrnehmbare Reaction ausübt, als er das *Mittel* oder die *wägbare Substanz*, durch welche sich das Licht bewegt, auf irgend eine uns bis jetzt noch völlig unbekannte Weise modificirt. Man hat sich bekanntlich bis jetzt über den inneren Bau der Körper nur auf zwei Wegen eine genauere Kenntnifs verschaffen können, und zwar für die regelmäfsig *krystallisirten*, durchsichtigen oder undurchsichtigen Körper, durch eine Theilung nach den Durchgangsflächen; und für die *amorphen*, flüssigen oder festen durchsichtigen Körper durch gewisse Modificationen, welche sie in der Fortleitung des *Lichts* bewirken. Der letztere, ungleich tiefer in das Wesen der Körper eindringende Weg hat uns in der That Wirkungen kennen gelehrt, die lediglich von der Form

1) S. 290 des vorigen Hefts.

Digitized by Google

der kleinsten Theilchen der Körper abzuhängen scheinen, uns mithin Erscheinungen enthüllt, deren Daseyn man schwerlich auf einem anderen Wege oder durch ein anderes Mittel hätte vermuthen können. Nichts dürfte aber wohl geeigneter seyn, uns mit der Zeit einen lichtvolleren Aufschluſs über das Wesen und den Molecularzustand der Materie überhaupt zu geben, als die Faraday'sche voraussichtlich höchst folgenreiche neueste Entdeckung.

Aus allen bis jetzt von mir angestellten Untersuchungen scheint auf das Bestimmteste hervorzugehen, daſs der Magnetismus einen Lichtstrahl an sich, weder einen gewöhnlichen, noch einen polarisirten, *nicht* direct zu afficiren im Stande ist, sondern daſs jene Faraday'sche Modification des Lichts lediglich als eine Folge gewisser, durch den Magnetismus momentan erzeugter Veränderungen in der Lage der kleinsten Theilchen der *Materie* zu betrachten ist, daſs mithin der Magnetismus ganz evident auch auf solche Stoffe zu reagiren vermag, welche wir als völlig *indifferent* dagegen bisher zu betrachten gewohnt waren. Aus meinen Untersuchungen geht ferner hervor, daſs diese bisher für indifferent gehaltenen Stoffe, wie z. B. Wasser, Alkohol, Glas u. dergl., durch die Annäherung eines kräftigen Elektromagnets förmlich *polarisch* werden, d. h. polarisch in *dem* Sinne, daſs bei Annäherung z. B. des Nordpols an dasjenige Ende irgend eines durchsichtigen Körpers von einer gewissen Länge, in welches ein polarisirter Lichtstrahl *eintritt*, eine Drehung der Polarisationsebene nach *rechts*, dagegen bei Annäherung des Südpols, eine Drehung nach *links* erfolgt, während eine Drehung der Polarisationsebene im *entgegengesetzten* Sinne stattfindet, wenn man die entsprechenden Pole des Magnets an dasjenige Ende des durchsichtigen Körpers anlegt, bei welchem der polarisirte Lichtstrahl *austritt*, und daſs endlich bei Annäherung irgend eines Magnetpols an die *Mitte* jenes Körpers, auch *nicht die mindeste Drehung* der Polarisationsebene, weder nach rechts, noch nach links von mir hat wahrgenommen werden können. *Flüssigkeiten* im Allgemeinen scheinen *stärker*

Digitized by Google

vom Magnetismus in dieser Beziehung afficirt zu werden, als feste Körper.

Ob nun aber der Magnetismus auch auf die verschiedenen *Dämpfe* und *Gasarten* beim Hindurchleiten eines polarisirten Lichtstrahls ähnliche Reactionen zu Wege bringen werde, habe ich bis jetzt, in Ermanglung eines dazu geeigneten Apparats, noch nicht experimentell verfolgen können, werde aber, da ich bereits in den Besitz eines solchen gekommen bin, nicht unterlassen, seiner Zeit darüber Näheres zu berichten.

Früher habe ich geäufsert, dafs jede das Licht *doppelt brechende Flüssigkeit* zur Constatirung der Faraday'schen Beobachtung geeignet sey. Jetzt kann ich noch hinzufügen, dafs sowohl Körper von *einfacher*, wie von *doppelter* Strahlenbrechung, desgleichen solche, welche dem Lichte durchaus *keine Circularpolarisation* zu ertheilen vermögen, diese letztere Eigenschaft augenblicklich ganz evident erlangen, sobald sie in eine hohle, mit einem Eisenblechcylinder ausgelegte, aus einer sehr grofsen Anzahl Windungen bestehende dicke Kupferspirale eingeschoben werden, und dann durch die Spirale ein kräftiger elektrischer Strom geleitet wird. Die von mir in dieser Beziehung in Anwendung gebrachten Stoffe waren folgende: destillirtes Wasser, absoluter Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, wäfsrige Lösungen von Salpeter, von Kaliumeisencyanür, Schwefelcyankalium, unterschwefligsaurem-Natron, schwefelsaurem Eisenoxydul, ferner ein 6 Zoll langer massiver, an beiden Enden polirter *gewöhnlicher Glascylinder* (von weifsem Natronglase), desgleichen ein eben so langer *gekühlter Glascylinder* (welcher im polarisirten Lichte die entoptischen Figuren zeigte). Diese letztgenannten *festen* Körper zeigten im Ganzen genommen, besonders das *gewöhnliche* Glas, *eine weit schwächere* Wirkung, als die aufgeführten *Flüssigkeiten*. Die Drehung der Polarisationsebene erfolgt bei sämmtlichen hier genannten Stoffen ganz in demselben Sinne, wie bereits früher von mir angedeutet worden ist, d. h. sie richtet sich lediglich

Digitized by Google

nach der Lage der Pole des Elektromagnets. Die Erscheinung ist zwar bei den *genannten* Stoffen nicht so hervortretend, als bei Anwendung solcher, welche das Licht von Hause aus schon circular polarisiren, wie z. B. Zuckerlösung, Terpentinöl, in Wasser gelöste Weinsäure u. dergl. (indem bei gewöhnlichem, nicht monochromatischem Lampenlichte die Complementarfarben im Sehfelde fehlen), immerhin aber so bestimmt ausgeprägt, dafs ich unter Hinzuziehung eines sehr *kräftigen* Elektromagnets stets eine Drehung von 2°,5 erhielt. Füllte ich zum Beispiel eine 7,5 Pariser Zoll lange Messingröhre, statt mit einer Zuckerlösung, mit *destillirtem Wasser*, und stellte die Krystallaxe des analysirenden Prisma's senkrecht gegen die des hinteren Prisma's, so dafs mithin der Index auf 0° und das Sehfeld völlig dunkel erschien, und schlofs alsdann die Volta'sche Kette, so dafs der Nordpol des hohlen Elektromagnets vorn, und der Südpol hinten zu liegen kam, so erschien das Sehfeld, wie lange die Kette auch geschlossen blieb, völlig *erhellt*, und die erfolgte Drehung der Polarisationsebene nach *links* betrug genau 2°,5.

Liefs ich den durch das Wasser hindurchgeleiteten polarisirten Lichtstrahl eine noch eben so lange Strecke durch die *atmosphärische Luft* gehen, und placirte ich die hohle Spirale *vor* die Messingröhre, d. h. zwischen dem analysirenden Prisma und dem vorderen Ende, so bemerkte ich bei Schliefsung der elektrischen Kette nicht die allergeringste Drehung der Polarisationsebene, die aber auf der Stelle erfolgte, sobald ich die hohle Spirale wieder über die in der Messingröhre befindliche Wassersäule schob. Läfst man mithin einen polarisirten Lichtstrahl, statt durch einen durchsichtigen festen oder flüssigen Körper, durch eine Schicht gewöhnlicher *atmosphärischer Luft*, die so zu sagen mit einer elektromagnetischen Spirale umklammert ist, gehen, so findet bei Schliefsung der Kette *keine Drehung* der Polarisationsebene statt.

Digitized by Google

VII. *Ueber eine merkwürdige Eigenschaft des Glimmers; von P. Riefs.*

Wird ein reines Glimmerblatt angehaucht oder über dampfendes Wasser gehalten, so beschlägt es, wie alle Körper; es wird mit einer, bald wieder verschwindenden, incohärenten Wasserschicht überzogen, die aus sehr kleinen, in einigem Abstande von einander befindlichen Wassertropfen besteht [1]). Diese Schicht ist wenig durchsichtig, sie dämpft daher die Spiegelung auf der Glimmerfläche, oder trübt, wenn das Blatt durchsichtig ist, den Anblick eines darunter liegenden Gegenstandes in hohem Grade. Man hebe mit einem scharfen Messer eine dünne Glimmerlamelle ab, und gebe dadurch an dieser Stelle dem Glimmer eine frische Oberfläche; behaucht man nun das Blatt auch noch stark, so bleibt die erneute Stelle vollkommen klar, spiegelnd und durchsichtig, während ihre Umgebung wie früher getrübt wird. Diese Erscheinung rührt keineswegs daher, dafs die frische Fläche keinen Wasserdampf condensirt; hat man ihr einige Ausdehnung gegeben, so bemerkt man leicht, dafs sie durch den Hauch mit den Farben der dünnen Blättchen anläuft, also mit einer zusammenhängenden Wasserschicht bedeckt ist. Ein Wassertropfen, der auf einer alten Glimmerfläche stehen bleibt, zerfliefst auf einer frischen sogleich und benetzt dieselbe vollständig.

Eine durch Spaltung so eben entstandene Glimmerfläche besitzt also in Folge ihrer grofsen Reinheit eine so grofse Anziehung zum Wassergase, dafs sie dasselbe zu einer cohärenten Schicht verdichtet, während sie, längere Zeit der Luft ausgesetzt, dasselbe nur zu gesonderten Tropfen zu condensiren vermag. Diese verschiedene Condensation des Wassers läfst sich unter einem Mikroskope deutlich wahrnehmen. Aber nicht allein in einem mit Dampf

1) Dove hat eine angehauchte Glasplatte statt eines Gitters bei einem optischen Versuche gebraucht. Poggendorff's Annalen, Bd. 26, S. 313.

Digitized by Google

nahe gesättigten Raume, wie er durch den Hauch momentan erzeugt wird, übt die frische Glimmerfläche ihre Kraft, sondern schon in gewöhnlicher Luft, wenn diese auch von ihrem Sättigungspunkte weit entfernt ist. Der Glimmer gehört bekanntlich zu den besten Nichtleitern der Elektricität; ich wählte eine Glimmerfläche, die, an ein geladenes Elektroskop gehalten, die Divergenz desselben während einer Minute völlig ungeändert liefs. Als aber die Hälfte der Fläche durch Ablösung einer Lamelle erneut worden war, entlud diese Hälfte das Elektroskop in wenigen Secunden, während die andere, wie früher, die Elektricität nicht leitete. Dafs die leitende Schicht aus Wasser bestand und durch Verdampfung leicht vom Glimmer zu trennen ist, lehrten die folgenden Versuche.

Ein frisch gespaltenes Glimmerblatt, in eine Büchse gebracht, deren Boden mit Chlorcalcium bedeckt war, leitete nach wenigen Minuten die Elektricität nicht, wurde aber wieder leitend, als die trocknende Substanz entfernt und die Luft in der Büchse erneut war. Erhitzt leitete ein solches Glimmerblatt nicht, erhielt aber während des Erkaltens sein Leitungsvermögen wieder. Die beiden Metallfassungen eines 27 Linien hohen Glascylinders wurden durch ein frisch gespaltenes Glimmerblatt innerlich mit einander verbunden; jede Fassung leitete die Elektricität eines Elektroskops sogleich ab, wenn die andere Fassung mit der Hand berührt wurde. Als aber die Luft im Cylinder durch eine Pumpe bis 2 Lin. Barometerhöhe verdünnt war, wurde das Elektroskop auf diese Weise nicht entladen, weil das Glimmerblatt jetzt vollkommen isolirte. Dieſs war noch nach 22 Stunden der Fall, wo der Versuch abgebrochen wurde; ein wenig Luft, in den Cylinder gelassen, hob sogleich die isolirende Eigenschaft des Glimmers auf, und derselbe leitete, nachdem der Cylinder mit Luft gefüllt war, so gut wie früher.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Glimmers erhält sich in der Luft nur kurze Zeit. Schon nach wenigen Stunden wird die frische Fläche an einzelnen Stellen durch den

Digitized by Google

Hauch getrübt, nach wenigen Tagen zieht sich diese Trübung über die ganze Fläche, und diese isolirt nun die Elektricität ziemlich gut. Man sieht, dafs was man bisher eine reine Glimmerfläche genannt hat, eine Fläche war, die mit Niederschlägen aus der Atmosphäre gleichförmig bedeckt und von der wirklich reinen Fläche wesentlich verschieden ist. Ob der frische Glimmer auch auf andere Gase, als Wassergas, so stark condensirend wirke, habe ich nicht versucht. Die Eigenschaft, vom Hauche nicht getrübt zu werden, theilt er mit dem Fraueneise, und wahrscheinlich mit noch anderen Mineralien; der Kalkspath besitzt diese Eigenschaft in nur geringem Grade, und verliert dieselbe in wenigen Minuten.

VIII. *Bemerkungen über eine von Hrn. R. Böttger angegebene Abänderung meines Verfahrens, Stahllamellen zu magnetisiren;*

von P. Elias in Harlem.

Vor Kurzem hat Hr. R. Böttger eine Abänderung meiner Methode, Stahllamellen zu magnetisiren, angegeben [1]), von welcher er behauptet, dafs sie *in vielfacher Beziehung weit vortheilhaftere Resultate* gebe, als so wie ich sie empfohlen habe [2]). Bei der gegenwärtigen Richtung der Wissenschaft ist die Frage, welche Methode die beste sey, den Stahl zu magnetisiren, nicht ohne Interesse. Man wird mir daher hoffentlich verzeihen, wenn ich mir einige Bemerkungen über Hrn. Böttger's Behauptungen erlaube.

Die Abänderung besteht darin, 1) dafs statt *einer* Spirale deren zwei angewendet werden, durch welche die Lamelle mit beiden Schenkeln zugleich hindurchgezogen wird, und 2) dafs man sich der *Band*spiralen statt *Draht*spiralen be-

1) Diese Annalen, Bd. 67, S. 112.
2) Diese Annalen, Bd. 62, S. 249.

Digitized by Google

dienen soll. Die vortheilhafteren Resultate sind: Bisher *kaum geahnete Tragkraft* und *absolute Gleichheit* der Kraft beider Schenkel.

Was nun erstens die unerhörte Tragkraft betrifft, so ist es eine bekannte und bisher nicht widersprochene Thatsache, dafs ein gegebener Stahlstab, sey er nun gerade oder gekrümmt, nur bis zu einem gewissen Grade magnetisirt werden kann. Ist dieser Grad, der Sättigungspunkt, durch welches Verfahren es auch seyn mag, einmal erreicht, so ist es nicht möglich den Magnetismus, entweder durch eine kräftigere Anwendung desselben Verfahrens, oder durch irgend ein anderes zu erhöhen. Wenn also Hr. Böttger mit seinen doppelten Bandspiralen Magnete erhalten hat, welche alle früheren an Kraft bei weitem übertrafen, so ist er entweder über den Sättigungspunkt hinausgekommen, oder man hat vor ihm gar keine Stahlstäbe bis zur Sättigung magnetisiren können. Jede dieser beiden Annahmen klingt mindestens ziemlich unwahrscheinlich. Indessen behauptet Hr. Böttger ausdrücklich, Magnete von *kaum geahneter* Tragkraft erhalten zu haben. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs Hr. B. hier nur von Ahnungen Sachkundiger sprechen will. Ein solcher ist z. B. ohne Zweifel Hr. P. W. Haecker in Nürnberg, welcher in zwei schönen Abhandlungen über die Kraft der Stahlmagnete ein Licht verbreitet hat, wo man vorher im Dunkeln herumtappte. Dieser geschickte Künstler und Experimentator hat uns in Stand gesetzt, mittelst der von ihm entdeckten Gesetze Stahlmagnete von beliebiger Masse einer Prüfung zu unterwerfen. Seine Formel für die Tragkraft hufeisenförmiger Magnete ist bekanntlich [1]):

$$z = a\sqrt[3]{P^2},$$

worin P die Masse oder das Gewicht des Magnets und a eine constante Gröfse vorstellt, welche das Tragverhältnifs eines Magnets von der Gewichtseinheit bedeutet. Er hat ferner gezeigt, dafs ein 1 baierisches Pfund wiegender Magnet, *soll er nur zu den besseren gezählt zu werden verdienen*, 12 Pfund 12 Loth baier. tragen mufs.

1) Diese Annalen, Bd. 57, S. 321.

Digitized by Google

Wenn man nun die Tragkraft für einen Magnet von 1 Kilogrm. (= 1,786 baier. Pfund) Gewicht nach dieser Formel berechnet, so erhält man 10,20 Kilogrm., und überhaupt, wenn z und P in Kilogrammen ausgedrückt werden:

$$z = 10{,}20 \sqrt[3]{P^2}.$$

Hr. Haecker hat aber einzelne Magnete von weit gröfserer Tragkraft gemacht. So besitze ich einen in seinem magnetischen Institut verfertigten stimmgabelförmig gekrümmten Stahlmagnet, der 0,657 Kilogrm. wiegt, und also nach obiger Formel 7,708 Kilogrm. tragen sollte. Er trug aber, als er in meine Hände kam, 8,25 Kilogrm. Dennoch hatte dieser Magnet, wahrscheinlich durch unvorsichtige Behandlung, schon ein Bedeutendes von seiner Kraft verloren; denn als ich ihn nach meiner Methode mit einer Drahtspirale magnetisirt und dabei die Pole umgekehrt hatte, trug er, *nachdem der Anker* 25 *Mal abgerissen worden war*, etwas mehr als 10 Kilogrm. Hieraus ergiebt sich für einen gleich starken Magnet von 1 Kilogrm. Gewicht eine *bleibende* Tragkraft von 13,23 Kilogrm., und überhaupt $z = 13{,}23 \sqrt[3]{P^2}$, wenn z und P in Kilogrammen ausgedrückt werden.

Hieran mufs also der Magnetismus von Lamellen, denen eine kaum geahnete Tragkraft zugeschrieben wird, geprüft werden. Ich glaube aber, dafs es keine gewagte Behauptung ist, wenn ich sage, dafs es schwer halten wird, Magnete von *viel gröfserer bleibender* Tragkraft vorzuzeigen.

Die doppelte Bandspirale soll aber noch den Vortheil haben, Magnete zu erzeugen, *deren Schenkel absolut gleich stark sind.*

Absolute Gleichheit ist immer ein unerreichbares Ideal; wenn man aber in Erwägung nimmt, dafs die Wahl und die Bearbeitung des Stahls zu Magneten eine äufserst kitzliche Sache ist, dafs kein Stahlstab in allen Theilen ganz homogen ist, so dafs aus einem und demselben Stab öfters ein guter und ein schlechter Magnet herauskommt, und dafs endlich bei der Verfertigung von hufeisen- oder stimmgabelförmigen Magneten die symmetrische Form der beiden

Digitized by Google

Schenkel niemals haarfein beachtet wird, so wird die *absolute* Gleichheit der Schenkel wohl zu einer *ungefähren* herabgesetzt werden müssen. Eine solche wird aber auch mit der *einfachen Drahtspirale* recht gut erhalten, wie folgende Versuche zeigen:

Der oben erwähnte Magnet wurde so gestellt, dafs die seine Pole verbindende gerade Linie senkrecht auf den magnetischen Meridian stand, und ihre Verlängerung die Mitte einer Magnetnadel traf, welche über einem eingetheilten Kreis schwebte. Die Nadel zeigte eine Ablenkung von $27\frac{1}{2}°$. Nun wurde der Magnet umgekehrt, so dafs der Südpol an die Stelle des Nordpols kam. Die Ablenkung betrug $27\frac{3}{4}°$.

Darauf wurde ein gröfserer, ebenfalls stimmgabelförmiger und mit einer einfachen *Drahtspirale* behandelter Stahlmagnet an die Stelle des ersteren gebracht. Er verursachte eine Ablenkung von $68\frac{1}{10}°$. Nachdem er umgekehrt worden war, betrug die Ablenkung in entgegengesetztem Sinn $68\frac{3}{10}°$.

Der Unterschied ist so klein, dafs er füglich einer Ungleichartigkeit des Stahls oder der unvollkommen symmetrischen Form zugeschrieben werden kann, und dafs von keinem Verfahren durchschnittlich bessere Resultate erwartet werden dürfen.

Wie sollte denn auch die Magnetisirung mit einer einfachen Drahtspirale eine ungleiche Kraft der Schenkel veranlassen können, da der zuerst durch die Spirale gezogene Schenkel, dem dadurch eine viele Male gröfsere Kraft ertheilt wurde, als er nach der Abziehung des Ankers behalten konnte, während der Paar Secunden, in welchen die ganze Operation vor sich geht, unmöglich bis unter den Sättigungspunkt herabgesunken seyn kann. Nur mufs, wie ich angegeben habe, der Magnet während der Behandlung mit seinem Anker geschlossen, der Strom stark genug seyn, und die Kette geöffnet werden, wenn die Spirale sich wieder um die Mitte des Magnets befindet.

Die Theorie des von mir angegebenen Verfahrens be-

Digitized by Google

ruht übrigens gerade darauf, dafs die ganze Kraft des Volta'schen Apparats in einen kleinen Raum concentrirt wird, und alle Theile des zu magnetisirenden Stabes oder Hufeisens successiv dieser concentrirten Wirkung unterworfen werden. Die doppelte Spirale veranlafst aber eine unmethodische, und, wenn der Volta'sche Apparat nicht ganz besonders stark ist, schädliche Zertheilung der Kräfte. Es ist aufserdem leicht, sich durch Versuche zu überzeugen, dafs eine mit einer einzigen Spirale gehörig magnetisirte Lamelle, mittelst einer doppelten, sogar bei Anwendung einer doppelten Elektricitätsmenge, auch nicht um ein Gramm stärker gemacht werden kann.

Was nun endlich *Bands*spiralen statt *Draht*spiralen betrifft, so ist die Theorie im Stand uns über diesen Punkt zu belehren. Nach bekannten und wohl erprobten Gesetzen ist die magnetisirende Wirkung einer Spirale proportional der Zahl der Windungen, multiplicirt mit der Stärke des Stroms, und das Maximum der Wirkung für eine gegebene, zur Leitung des Stroms bestimmte Kupfermasse, und ein gegebenes Volta'sches Element wird jedesmal erreicht, wenn das Verhältnifs der Länge des Leitungsdrahtes (oder Streifens) zu dessen Querschnitt so gewählt wird, dafs der Draht und das Volta'sche Element dem Strome gleiche Widerstände entgegensetzen. Da nun diese Bedingung bei meiner *Draht*spirale und dem von mir beschriebenen Grove'schen Element so ziemlich (auf grofse Genauigkeit kommt es bekanntlich hier nicht an) erfüllt ist, und gegen meine Draht*masse* keine Einwendung gemacht wird, so ist es etwas schwer einzusehen, warum der *Bands*pirale eine stärkere Wirkung zuzuschreiben seyn sollte, es sey denn, dafs ein viel gröfseres, also dem Strome geringeren Widerstand [1]) entge-

1) Indem ja die Bandspirale bei gleicher Masse einen geringeren Widerstand in die Kette bringen wird, als die Drahtspirale. Sie wird dagegen aber weniger Windungen haben. Die Masse der *Bands*piralen kann aber auch nicht beliebig grofs angenommen werden, da ja zwischen den Schenkeln einer *stimmgabelförmigen* Lamelle von gewöhnlichen Dimensionen *für zwei* Raum vorhanden seyn mufs.

Digitized by Google

gegensetzendes Grove'sches Element angewandt würde. Dieſs wäre aber eine unnütze Verschwendung, da das von mir angegebene schon zu den sehr starken gehört, und *mehr als hinreichend ist, die gröfsten Stäbe von jeglicher Form augenblicklich bis zu ihrem Maximum regelmäfsig zu magnetisiren.*

IX. *Amalgamirtes Eisen und dessen Verhalten in der galvanischen Kette;*
von Dr. J. T. Münnich in Harlem.

Als ich mich vor einigen Jahren viel mit elektromagnetischen Maschinen beschäftigte, und an einem kleinen Modell einer solchen von mir vorgeschlagenen Maschine die Gelegenheit hatte, den Elekteomagnetismus als bewegende Kraft etwas näher kennen zu lernen, fand ich leider bald, dafs das Zink ein zu theures Material ist, als dafs die neue Kraft mit Vortheil mit dem Dampf wetteifern könnte. Man mufste sich also nach einem wohlfeileren positiven Metall umsehen. Ein solches war das Eisen. Allein aus bekannten Gründen konnte es in seinem gewöhnlichen Zustande nicht zu diesem Zwecke dienen. Anders verhielte sich vielleicht die Sache, wenn es, wie das Zink, amalgamirt werden könnte. Die Chemiker gaben aber wenig Trost in dieser Hinsicht, da allgemein behauptet wurde, das Eisen lasse sich nicht direct amalgamiren, und das mittelst Kalium erhaltene Eisenamalgam (wenn es nur erst Eisenamalgam ist) sey so hinfällig, dafs es, in Berührung mit Wasser, sogleich wieder in seine Bestandtheile zerfalle.

Es ist mir im vergangenen Herbst gelungen, das Eisen, ohne irgend eine Anwendung von positiven Metallen, direct zu amalgamiren, und ich habe damals einige Specimina davon den hiesigen Physikern mitgetheilt. Meine ersten Versuche betrafen natürlich das Verhalten von amalgamirtem Eisen in galvanischen Ketten.

Digitized by Google

Zu dem Ende wurde eine Eisenplatte zu der Form gebogen, in welcher man gewöhnlich die Zinkplatten in der Grove'schen Batterie gebraucht. Nun wurde in ein Grove'sches Element erst die Zinkplatte, dann die gleich grofse amalgamirte Eisenplatte eingesetzt, und die Stromstärke für jede der beiden Combinationen an der Tangentenbussole gemessen. Die Widerstände waren vollkommen gleich; es ergab sich aber, dafs die elektromotorischen Kräfte ziemlich ungleich waren. Die des Platin-Eisenelementes verhielt sich zu den des Platin-Zinkelementes wie 3 : 5.

Das amalgamirte Eisen schien mir schon aus diesem Grund kein zweckmäfsiges Surrogat für das amalgamirte Zink zu seyn, obwohl es eben so constant wirkte als dieses, und eben so unangegriffen aus der Zelle herausgenommen wurde. Da nun aber das amalgamirte Eisen sich weit weniger positiv als das Zink gezeigt hatte, so schien es mir interessant, zu erfahren, wie sich amalgamirtes Eisen mit amalgamirtem Zink verhalten würde. Zu diesem Zweck wurden zwei Volta'sche Elemente aufgestellt, in welchen beiden amalgamirtes Zink das positive Metall, in dem einen aber platinirtes Silber, im anderen amalgamirtes Eisen das negative Metall war. Die elektromotorischen Kräfte der beiden Elemente wurden nun mittelst des Wheatstone'schen Rheostats (des zweckmäfsigsten Apparats, den man sich zu solchen Versuchen wünschen kann) verglichen, und das Resultat war, dafs diese Kraft in beiden Elementen fast genau gleich gefunden wurde. Wenn der Vortheil einigermafsen auf Seite des Smee'schen Elements zu seyn schien, so betrug der Unterschied gewifs kein Hundertel. Nun wurden beide Elemente mit kurzen Drähten während einer beträchtlichen Zeit geschlossen gehalten, und darauf von Neuem untersucht. Keins derselben hatte auch nur das Mindeste von seiner elektromotorischen Kraft verloren. Das amalgamirte Eisen wurde nun aus der Zelle, die mit verdünnter Schwefelsäure (1 — 7) gefüllt war, herausgenommen, und es zeigte sich in demselben Zustand als es anfangs gewesen war. Sogenannte Localaction, wie beim ge-

Digitized by Google

wöhnlichen Eisen nie einzutreffen ermangelt, hatte gar nicht stattgefunden.

Nun fragt sich aber: wie amalgamirt man das Eisen? Es giebt dazu verschiedene Methoden. Mir war es natürlich darum zu thun, wirkliches *Eisenamalgam*, nicht etwa Kalium- oder Zinkamalgam zu erhalten [1]). Will man ganz sicher seyn, *reines* Eisenamalgam zu bekommen, so verfährt man auf folgende Weise:

Eine recht blanke, auf einem Tisch befestigte Eisenplatte, auf welche etwas verdünnte Schwefelsäure (1 — 7) gegossen ist, wird ohne Verzug mit einem Stück Sand- oder Bimstein stark gerieben. Während des Reibens wird von Zeit zu Zeit ein Tropfen Quecksilber auf die Platte gegossen, und wenn die Operation mit der erforderlichen Dexterität ausgeführt wird, wird man bald sehen, dafs das Quecksilber an irgend einem Punkt der Platte gehaftet hat. Dieser erste amalgamirte Punkt ist am schwersten, und nur durch heftiges Reiben, zu erhalten; hat ein solcher sich aber einmal eingestellt, so braucht man die Behandlung nur noch wenige Augenblicke fortzusetzen, um die

1) Die nach Boettger's Vorschrift erhaltene, für technische Zwecke gewifs sehr nützliche Amalgamation des Eisens (S. 115 dieses Bandes) besteht offenbar nur aus einem Ueberzug von Zinkamalgam, während andererseits Grove ohne Zweifel Recht hat, wenn er die auf galvanischem Wege zu Stande kommende Amalgamation des Eisens von einem Alkali-Metall ableitet (Annalen, Bd. 48, S. 311). Die letztere erhält man z. B. nicht, wenn man das Eisen in reiner Schwefelsäure als Kathode Quecksilber berühren läfst, wohl aber, wenn man der Schwefelsäure schwefelsaures Natron oder Kali hinzusetzt. Indefs ist es mir nicht gelungen, selbst mit Hülfe starken Reibens, auf letzterem Wege eine so innige Verbindung des Quecksilbers mit dem Eisen zu bewerkstelligen, als auf ersterem. Das galvanisch amalgamirte Eisen ist, wie das früher von mir mittelst Quecksilberchlorid-Lösung dargestellte (Annal. Bd. 50, S. 263), negativ gegen reines Eisen, während das Boettger'sche sich selbst gegen unamalgamirtes Zink, und folglich um so mehr gegen reines Eisen, positiv verhält. Combinirt man das auf ersterem und das auf letzterem Wege amalgamirte Eisen zu einer Kette mit einander, so erhält man, wenigstens in der ersten Zeit, einen ganz lebhaften Strom.

Poggendorff.

Digitized by Google

ganze Platte spiegelblank amalgamirt zu sehen. Das auf diese Weise amalgamirte Eisen ist an der Luft sehr oxydirbar. Es verliert aber sein Quecksilber weder im Wasser, noch in verdünnten Säuren, und mit einem solchen sind die obigen Versuche angestellt worden.

Es ist aber nicht auf diese Weise, dafs ich das Eisen zuerst amalgamirt habe. Die Erfahrung hatte mich gelehrt, dafs es kein bequemeres Verfahren giebt, *Zink*platten zu amalgamiren, als mittelst einer kupfernen sogenannten Kratzbürste und verdünnter Schwefelsäure. Eines Tages kam ich auf den Gedanken, dieses Verfahren auch auf blankes Eisen zu versuchen. Es gelang vollkommen. Als ich aber das so amalgamirte Eisen einigen Physikern vorzeigte und meine Verfahrungsweise mittheilte, wurden Zweifel über die Aechtheit meines Eisenamalgams erhoben: das Kupfer der Kratzbürste wäre ja amalgamirt gewesen, und mit diesem Kupferamalgam wäre das Eisen gerieben worden. Mir schien die Amalgamation mit der Kratzbürste und verdünnter Schwefelsäure (1—7) ihren Grund zu haben in dem Umstand, dafs das Quecksilber auf das Eisen gebracht wird *in demselben Augenblick, dafs die Oberfläche des letzteren* durch die Wirkung der Kratzbürste und der Schwefelsäure *erneuert wird.* Da ich aber allen Einwürfen hinsichtlich einer möglichen Unreinheit des Amalgams vorzubeugen wünschte, so versuchte ich, die Richtigkeit meiner Ansicht durch eine Amalgamation *ohne Hülfe irgend eines anderen Metalls* zu bestätigen, und so kam ich auf die Methode, mit dem Sand- oder Bimstein, die natürlich noch vielfacher Abänderung fähig ist. Wie gesagt, es gehört einige Uebung zu dieser Operation. Wenn aber während derselben auch nur das kleinste Partikel Zink auf die Platte gebracht wird, so ist die Amalgamation augenblicklich vollbracht. Es ist nicht zu verkennen, dafs in beiden Methoden die Elektricität ihre Rolle zu spielen scheint, aber welche, darüber ist es leichter Conjecturen zu machen, als irgend etwas mit Evidenz nachzuweisen.

Harlem, den 25. Januar 1846.

Digitized by Google

X. *Ueber die Veränderungen der elektromotorischen Kraft des Eisens; von W. Beetz.*

In *Bulletin de l'Academie de Bruxelles, T. XIX*, hat Hr. Martens unter obigem Titel eine Reihe von Untersuchungen bekannt gemacht, welche sich zum Theil an meine früheren Versuche über das Anlaufen des Eisens und dessen Zusammenhang mit der Passivität (Annalen, Bd. 62, S. 234 bis 241), und über die Volta'sche Polarisation des Eisens (Bd. 63, S. 415 bis 424) anschliefsen, zum Theil aber zur Widerlegung meiner, in jenen Arbeiten erlangten, Resultate bestimmt sind. Ich würde meine früheren Ansichten gern gegen andere vertauschen, wenn diese zur Erklärung der aufgefundenen Thatsachen mehr beitrügen, oder wenn ich unter den von Hrn. Martens angestellten Versuchen einen gefunden hätte, der meiner Vorstellungsweise widerspräche, natürlich unter der Bedingung, dafs alle dabei obwaltenden Umstände gehörig beachtet werden. Da es sich aber in der Arbeit des Hrn. Martens nicht nur um Ansichten, sondern um Abweichungen in der Beobachtung selbst handelt, so werde ich mir erlauben, die einzelnen fraglichen Punkte zu besprechen und, wo möglich, die Verschiedenheiten in unseren Angaben auszugleichen.

Hr. Martens kommt zunächst auf die Ursache des Anlaufs, welchen das Eisen beim Erhitzen zeigt, und welchen derselbe früher keiner chemischen Oberflächenveränderung zuschreiben wollte, zurück. Gegen das aus meinen Versuchen gezogene Resultat, dafs überall, wo Eisen in der Hitze anläuft, der Grund dieser Veränderung in einer Oxydation gesucht werden müsse, stellt jetzt Hr. Martens die Behauptung auf, dafs in einer Wasserstoffatmosphäre die farbige Schicht wohl einer fremdartigen Substanz ihr Entstehen verdanke, aber nicht dem Sauerstoff, sondern einem, im Wasserstoff als Verunreinigung enthaltenen Kohlenwasserstoff; wurde dieser dadurch zersetzt, dafs ein Bündel

Digitized by Google

von Eisendrähten in dem Porcellanrohr, durch welches der Gasstrom ging, geglüht wurde, so konnte in dem so gereinigten Gase ein Eisendraht geglüht werden, ohne anzulaufen. Dieser Versuch beweist den sehr leicht zu vermuthenden Satz, dafs in einer kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre sich auf einem glühenden Eisendraht Kohle ablagert, aber nicht, dafs die farbige Schicht in kohlenfreiem Wasserstoff, in welchem aber noch Sauerstoff enthalten ist, nicht in einer Oxydhaut besteht. Hr. Martens wird aus meiner Angabe (Bd. 62, S. 236 und 237) ersehen, dafs mich der nahe liegende Gedanke, dafs Verunreinigungen des Wasserstoffs den Anlauf hervorrufen könnten, zumal das Gas nie ganz geruchlos war, zu dem Auswege führte, mit elektrolytisch dargestelltem Gase zu experimentiren, und erst dann meine Resultate zu ziehen, als ich auch hier, wo gewifs keine Kohlenablagerung stattfinden kann, einen Eisendraht bei Anwesenheit von Sauerstoff- oder Wasserspuren anlaufen sah. Ich glaube also für den Verlauf dieser Bemerkungen nach wie vor von der Voraussetzung ausgehen zu dürfen, dafs jeder angelaufene Eisendraht oxydirt ist, wenn nicht etwa andere, die Oberfläche chemisch verändernde Substanzen bei der Erhitzung mitgewirkt haben.

Hr. Martens hat das passive Eisen hauptsächlich in Bezug auf sein elektromotorisches Verhalten zum gewöhnlichen Eisen beobachtet, und die von mir in diesen Annalen, Bd. 63, S. 416, mitgetheilte Erfahrung bestätigt, dafs ein durch Erhitzen passiv gemachter Eisendraht nur kurze Zeit gegen einen gewöhnlichen negativ ist, sich dann aber sogar positiv gegen denselben verhält. Sonderbarerweise ist aber diese Bestätigung unter einer Bedingung gemacht, die ich zum Gelingen des Versuches ausgeschlossen hatte, indem die Leitungsflüssigkeit eine concentrirte Salzlösung, nicht eine verdünnte Säure war. Bei der Wiederholung meiner Versuche habe ich zwar bei Anwendung einer neutralen Salzlösung nur beobachtet, dafs sich der Strom schwächte, bis die Galvanometernadel auf 0° gekommen war, wie ich dieſs auch a. a. O. bereits angegeben habe; indefs wäre

Digitized by Google

gerade nach der, von mir über den Grund der erwähnten Erscheinung, aufgestellten Ansicht auch hier ein Umkehren der Polarität nicht unmöglich. Wenn nämlich das Eisen durch die Einwirkung der Hitze selbst elektropositiv geworden ist, dieser Zustand aber durch die vorherrschende Negativität der deckenden Oxydhaut nicht bemerkt werden kann, so wird durch die Wirkung der Kette diese Oxydhaut reducirt, und der wahre elektromotorische Zustand des erhitzten Eisens sichtbar werden. Diefs wird um so leichter eintreten, je dünner die das Eisen bedeckende Oxydschicht ist, weil bei zu grofser Mächtigkeit derselben sich das gewöhnliche Eisen durch die Wirkung des Stromes bereits stark oxydirt hat, ehe das erhitzte vollständig reducirt ist, so dafs sich beide in einem gleichen elektromotorischen Zustande befinden, und die Nadel folglich auf Null zurückgeht.

Die Abänderungen in der Reihenfolge des Eintauchens beider Drähte, denen Hr. Martens die mannigfachen Verschiedenheiten in den Resultaten scheinbar unter gleichen Bedingungen angestellter Versuche zuschreibt, waren in allen meinen Versuchen sehr einfach dadurch vermieden, dafs die beiden, die Drähte enthaltenden Schraubenklemmen an einem Statif befestigt waren, und die Leitungflüssigkeit von unten her genähert wurde. Durch ungleichzeitiges Eintauchen werden die Versuche unnöthigerweise complicirt, und müssen die Erscheinung, welche eigentlich beobachtet werden soll, zum Theil verdecken. Hr. Martens hätte übrigens für jeden speciellen Fall, der bei dem verschiedenartigen Eintauchen eintreten kann, mit Hinzunahme des oben besprochenen Phänomens der Polaritätsumkehrung, das erhaltene Resultat aus den vielseitigen Untersuchungen von Oerstedt, Gelen, Marianini, Walcker, Becquerel, Henrici, Faraday und Anderen über die Wirkung des ungleichzeitigen Eintauchens vorhersehen können.

In saurem Wasser (aus 1 Theil Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser) fand Hr. Martens, dafs der erhitzte Eisendraht noch negativ war, als er, herausgenommen und

Digitized by Google

in Salpetersäure von 1,34 getaucht, sich bereits activ zeigte. In diesem Experiment glaubt der belgische Physiker einen Widerspruch gegen meine Ansicht zu finden, nach welcher der von seiner Oxydschicht befreite (also activ gewordene) Eisendraht positiv gegen einen polirten seyn soll. Nun ist aber der Ausschlag der Galvanometernadel bei Anwendung eines oxydirt gewesenen und zum Theil desoxydirten Drahts das Resultat der Differenz zweier elektromotorischen Wirkungen, der zwischen oxydirtem (also negativerem) und gewöhnlichem Eisen, und der zwischen erhitzt gewesenem (also positiverem) und gewöhnlichem. Die Reduction kann also an einzelnen Theilen schon so weit fortgeschritten seyn, dafs dieselben von Salpetersäure angegriffen werden, während die Negativität des Oxyds noch überwiegt. Jener Versuch also, nach welchem actives Eisen noch negativ gegen gewöhnliches seyn kann, widerspricht weder meiner Ansicht, noch gar meinen Angaben, sobald nämlich der von Hrn. Martens hinzugefügte, und meine Versuche bestätigende Nachsatz unangefochten bleibt: »Indefs sah ich, wenn ich einen passiven Eisendraht lange mit einem gewöhnlichen in verdünnter Säure galvanisch verbunden liefs, die Galvanometernadel langsam auf 0° zurückkehren, und dann nach der Seite des zuerst passiven Eisens abweichen.«

Als Umkehrung des so eben besprochenen Satzes hat ferner Hr. Martens beobachtet, dafs ein stark erhitzter Eisendraht, der in verdünnter Säure gegen gewöhnliches Eisen bereits positiv geworden war, doch noch in Salpetersäure passiv seyn kann. Ich kann hierzu nur das oben Gesagte in seiner Umkehrung wiederholen. Ist die Positivität, welche das Eisen in der Hitze erlangt hat, stark genug, um die Negativität der Oxydhaut zu überwiegen, so erscheint es positiv, und kann doch durch die, wie man gewöhnlich sagt, schützende Wirkung der noch übrigen Oxydhaut [1]), in Salpetersäure passiv seyn. Und so kann in der That ein geglühter Eisendraht um so länger in ver-

1) Ueber welche Wirkung ich in meiner letzten Arbeit, über die Passivität des Eisens (S. 186 dieses Bandes), näher gesprochen habe.

Digitized by Google

dünnter Säure bleiben, je stärker er erhitzt war, wenngleich seine Positivität (übereinstimmend mit des Hrn. Martens Beobachtung) in gleichem Grade zugenommen hat. Aus den angeführten Versuchen schliefst Hr. Martens, dafs concentrirte Säuren das erhitzte Eisen stärker negativ, verdünnte stärker positiv zu machen streben, als das gewöhnliche. Die erste Hälfte dieses Satzes stimmt mit den Beobachtungen, die ich in Folge der besprochenen Angaben des Hrn. Martens gemacht habe, überein; denn ein in verdünnter Säure positiv gewordener, erhitzt gewesener Draht wird in concentrirter Schwefelsäure (also nicht nur in der passiv machenden Salpetersäure) nach einiger Zeit gegen gewöhnliches Eisen negativ, nachdem er sich gleich beim Eintauchen in dieselbe stark positiv gezeigt hatte. Von dem, diese Negativität andeutenden Anschlag kehrt aber die Nadel langsam auf Null zurück. In der anderen Hälfte des Satzes glaube ich die eigentliche Verschiedenheit unserer Ansichten über die Umkehrung der Polarität des erhitzten Eisens zu finden. Nach meiner früheren Angabe zeigt sich nämlich ein erhitzter Eisendraht sogleich positiv, wenn man die deckende Oxydhaut durch Eintauchen in verdünnte Säure oder durch Abreiben mit Smirgelpapier fortnimmt. Auch Hr. Martens hat durch das erste Mittel gewöhnlich, durch das letzte dann immer positive Drähte erhalten, wenn die Erhitzung bis 600° fortgesetzt, d. h. die Positivität auf einen hinreichend hohen Grad gesteigert war. Ein solcher, von Anfang an positiver, Draht kann natürlich nicht erst durch die Wirkung der verdünnten Säure positiv geworden seyn. Aufserdem bleibt er auch, bis die Drähte zerstört sind, positiv, während die durch Wirkung concentrirter Säuren negativ gemachten Drähte ihren elektromotorischen Zustand mit dem der gleichzeitig eingetauchten gewöhnlichen Drähte mit der Zeit ausgleichen. Man kann demnach ganz richtig sagen: concentrirte Säuren streben das Eisen elektronegativer zu machen; aber nicht verdünnte machen es elektropositiver, vielmehr dienen sie nur zur Leitung des entstehenden Stromes, oder zur Fort-

Digitized by Google

schaffung derjenigen Substanz, welche den schon vorhandenen positiveren Zustand unkenntlich macht.

In Bezug auf die Wirkung erhitzter Metallbäder auf Eisenstäbe mufs ich bei meinen früheren Angaben bleiben. Der aus dem Bade genommene Draht zeigte sich mir nie passiv, wenn er nicht angelaufen war, höchstens wurde er es nach einiger Zeit, wie dieſs Hr. Martens selbst angiebt. Wenn es mir aber gelungen war, ihn gleich beim Eintauchen in verdünnte Säure gegen einen polirten Draht positiv zu sehen (und das ist bei hinreichender Vorsicht ziemlich leicht zu erreichen), so wurde er jedesmal heftig von der Salpetersäure angegriffen.

Ich erwähne hierbei einer nur scheinbaren Abweichung in unseren Angaben. In meiner früheren Arbeit hatte ich gesagt: der Uebergang aus dem negativen in den positiven Zustand fände um so schneller statt, je dünner die das Eisen deckende Oxydschicht ist. Hr. Martens fand dagegen, dafs strohgelb angelaufenes Eisen dieſs Phänomen gerade am langsamsten zeigt. Hiermit bin ich vollkommen einverstanden; da ich aber meine Versuche nur bei Temperaturen machte, bei denen das Eisen passiv wird; diejenige aber, welche den gelben Anlauf bedingt, dazu noch nicht hinreicht, so dauerte das Umschlagen der Nadel natürlich um so länger, je stärker die deckende Oxydschicht war, welche zerstört werden mufste, wenngleich die Positivität, wie ich bereits angegeben habe, mit der Temperatur steigt.

Einen durch Salpetersäure passiv gemachten Draht hat Hr. Martens immer negativ gegen einen gewöhnlichen gefunden, ohne dafs der Strom in den entgegengesetzten überging. Für diese Verschiedenheit unserer Resultate weifs ich in der That keine Erklärung, denn die von Hrn. Martens ausgesprochene Vermuthung, dafs die von mir angewandte concentrirte Salpetersäure nicht stark genug war, mufs ich auf das Bestimmteste zurückweisen. Ich bediente mich stets einer Säure, deren specifisches Gewicht ich =1,502 fand, und von deren Reinheit ich mich überzeugte. Bei

Digitized by Google

Wiederholung meiner Versuche habe ich auch jetzt gefunden, dafs, wenn ein gewöhnlicher und ein in Salpetersäure passiv gemachter Eisendraht in schwacher Salpetersäure durch das Galvanometer zur Kette geschlossen worden, der letztere anfangs der negative war, aber nach einiger Zeit in den positiveren Zustand überging [1]); ja sogar habe ich das jetzt lebhafter geschehen sehen, als es mir früher gelungen war. Die Versuche, welche Hr. Martens durch Combination zweier passiver Drähte, deren einer durch Salpetersäure, der andere durch Erhitzen präparirt war, angestellt hat, liefern übrigens Resultate, welche man vollkommen erwarten darf, wenn man die Passivität in einer Oxydation sucht, welche beim Erhitzen bis zu einer gröfseren Tiefe vorgeschritten ist, als bei der Einwirkung der Salpetersäure.

Mit Ausnahme der Versuche, welche mit den in Salpetersäure passiv gemachten Eisendrähten angestellt wurden, stimmen demnach unsere beiderseitigen Erfahrungen über die Veränderung des elektromotorischen Zustandes des Eisens vollkommen überein; weshalb ich aber von meiner Betrachtungsweise jener Erscheinungen durchaus nicht abgehen kann, glaube ich im Vorstehenden hinreichend erklärt zu haben; vielmehr halte ich die von Hrn. Martens den meinigen entgegengestellten Versuche für vollkommen unabhängig von denselben. Das Negativer*werden* des Eisens in starken Säuren ist eine Erscheinung, welche in keinem Zusammenhang steht mit dem Positiv*seyn* eines erhitzt gewesenen Drahts in verdünnten Säuren. Man könnte aber in der That durch jene Erfahrung auf den Gedanken geleitet werden, dafs der einfache Contact der concentrirten Säure das Eisen so negativ macht, dafs es dadurch passiv

1) Ich mufs hierbei einen Fehler verbessern, der sich durch eine Auslassung in meine frühere hierher gehörige Angabe (Ann. Bd. 63, S. 421) eingeschlichen hat. Es soll heifsen: „der Strom nahm aber schnell ab, und ging in den entgegengesetzten über, sobald die Drähte in eine schwächere Säure gebracht worden." Dafs der passive Draht, noch während er passiv bleibt, in der starken Säure in den positiven Zustand übergeht, konnte natürlich nicht gemeint seyn, und würde eine solche Angabe gerade meiner Ansicht widersprochen haben.

Digitized by Google

wird, wenn nicht die in meiner angeführten Arbeit über die Passivität des Eisens mitgetheilten Versuche, namentlich die Veränderung des elektromotorischen Zustandes durch die Zersetzung chlorsaurer Salze, zu bestimmt dafür sprächen, dafs die Passivität dennoch von einer Oxydation abhängig ist.

XI. *Guajakharz als Reagenz auf elektrische Ströme; von G. Osann.*

Da das Guajakharz als Reagenz in diesen Annalen zur Sprache gekommen ist, so will ich zur Vervollständigung dieser Angaben einige ältere Erfahrungen von mir hier mittheilen. (S. meine Beiträge, I, S. 29.)

Bekanntlich wird eine Auflösung von Guajakharz in Weingeist durch die geringste Menge Chlor blau gefärbt. Diese Eigenschaft habe ich benutzt, um ganz schwache elektrische Ströme nachzuweisen. Ich bediene mich hierzu des Jodgalvanometers, einer Vorrichtung, bei welcher, mittelst eines beweglichen Tischchens, ein darauf befindliches Glastäfelchen gegen zwei vertical befestigte Platindrähte bewegt wird. Die Platindrähte werden als Elektroden benutzt, und auf die Glastafel können Substanzen gelegt werden, welche der Wirkung des hydro-elektrischen Stroms ausgesetzt werden sollen, z. B. Jodkalium und Stärkekleister. — Ich habe nun gefunden, dafs eine Mischung von Kochsalz und weingeistiger Guajaklösung hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit für elektrische Ströme einer Mischung von Jodkalium und Stärke an die Seite gestellt werden kann. Man verfährt hierbei folgendermafsen: Auf das bewegliche Tischchen des Jodgalvanometers legt man ein Glasscheibchen. Hierauf wird eine Messerspitze voll Kochsalzpulver gebracht, und diefs mit einem Tropfen weingeistiger Guajaklösung angefeuchtet und zusammengerieben. Nachdem diefs ge-

Digitized by Google

schehen ist, bringt man mit der Fahne einer Feder etwas Wasser zwischen die Platindrähte, um die Flüssigkeit leitender zu machen. — Als Elektromotor diente ein Platintiegel von 2″ Höhe und $1\frac{1}{3}$″ Breite, dessen Oeffnung durch eine runde Pappscheibe verschlossen wurde, durch deren Mitte ein Zinkstängelchen von $2\frac{1}{2}$‴ Dicke und 3″ Länge gesteckt war. Das Zinkstängelchen und der Platintiegel waren durch Kupferdrähte mit dem Jodgalvanometer verbunden. Als erregende Flüssigkeit gebrauchte ich destillirtes Wasser. So wie das Tischchen in die Höhe geschraubt und mit den Drahtenden in Berührung kommt, erfolgt sogleich eine blaue Färbung an der positiven Elektrode. — Ich bemerke hierbei, dafs mir mit frisch bereiteter Guajaklösung dieser Versuch nie mifsglückte, wohl aber ereignete es sich mit solcher, welche längere Zeit gestanden hatte. Ich vermuthe in Folge einer Veränderung durch Oxydation. Um ganz sicher zu gehen, ist es am besten die Auflösung frisch zu bereiten. Man thut etwas Guajakpulver in ein Probirgläschen, gieſst Weingeist von 34° darauf und schüttelt die Flüssigkeit mit dem Pulver. Bald nimmt der Weingeist eine bräunliche Farbe an, und ist nun zu dem Versuch präparirt. — Die Reaction des Ozons auf Guajak ist zuerst hier hervorgebracht worden. Prof. Schönbein, der mich im Sommer des vorigen Jahres besuchte, hatte die Güte, mir die Darstellung des Ozons durch Phosphor zu zeigen, worauf ich den Vorschlag machte, ein mit Guajaklösung getränktes Papier der Wirkung des Ozons auszusetzen, welches hierdurch blau gefärbt wurde. — Diese Reaction des Guajaks auf elektrische Ströme ist auch in sofern bemerkenswerth, als sie zeigt, dafs ein so schwacher Strom, wie der hervorgebrachte, doch eine Zersetzung des Kochsalzes zuwege brachte.

Ich habe einigemal beobachtet, dafs wenn ich nicht gereinigtes Kochsalz zu diesem Versuch anwandte, das Pulver schon bei der Benetzung mit Guajaklösung sich schwach blau färbt. Da dieſs nicht der Fall ist mit chemisch reinem Kochsalz, so kann der Grund dieser Färbung nur in

Digitized by Google

der Beimischung anderer Salze zu suchen seyn. Dafs diese Lösung mit Eisenchloridauflösung eine blaue Farbe giebt, ist bekannt; ich habe aber nicht gefunden, dafs angegeben wäre, welches empfindliche Reagenz auf dieses Salz diese Lösung ist. In dieser Beziehung ist folgender Versuch belehrend. Ich brachte in Weingeist von 34° B. einen Tropfen Eisenchloridlösung. Die Flüssigkeit wurde zu gleichen Portionen in zwei Probirgläschen gegossen. Ich setzte jetzt zu der einen einen Tropfen Galläpfeltinktur. Es fand keine Färbung statt; als ich zur anderen einen Tropfen Guajaklösung setzte, färbte sie sich sogleich schwach aber deutlich wahrnehmbar blau. Bei wäfsrigen Lösungen des Eisenchlorids entsteht, aufser der blauen Färbung, zugleich ein weifser Niederschlag von ausgeschiedenem Harz.

XII. *Platin im oxydirten Zustande* [1]; *von G. Osann.*

Wasser, welches zweimal destillirt worden war, zeigte, mit den bekannten Reagenzien geprüft, keine Reaction von salzsauren und schwefelsauren Salzen. Es wurden zwei Platindrähte, welche mit diesem Wasser abgewaschen worden waren, in dasselbe gebracht und vermittelst einer Säule eine Zersetzung hervorgebracht. Nachdem dieſs einige Zeit gedauert hatte, wurde der Draht, welcher die positive Elektrode abgegeben hatte, herausgenommen und mit Jodkaliumstärke in Berührung gebracht. Es erfolgte eine schwache, aber deutlich wahrzunehmende Reaction von Jodstärke auf der Oberfläche des eingetauchten Platindrahts.

Ich bereitete mir Platinschwamm und kochte ihn, um ihn völlig von allem Chlor zu befreien, mit Kalilauge aus. Er wurde hierauf mit heifsem Wasser ausgesüfst und getrocknet. Ueber denselben in trocknem Zustand wurde nun in einer Glasröhre reines Sauerstoffgas aus chlorsau-

1) S. meine Beiträge, S. 24.

Digitized by Google

rem Kali bereitet, nachdem es vorher durch Kalilauge hindurchgeleitet worden war, hinweggeführt. Der Platinschwamm wurde durch eine unter die Glasröhre gestellte einfache Lampe, während die Röhre mit Sauerstoffgas angefüllt war, erwärmt, um die in den Poren enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben. Ich liefs sie hierauf erkalten und 24 Stunden mit dem Sauerstoffgas in Berührung. Der Zutritt der atmosphärischen Luft war dadurch abgehalten, dafs das Ende der Röhre, aus welchem das Sauerstoffgas heraustrat, mit einer Gasleitungsröhre, welche unter Wasser tauchte, verschlossen war. Von diesem Platinschwamm wurde Etwas in einem Uhrgläschen mit einer Mischung von Jodkalium und Stärke zusammengerieben. Es fand anfänglich keine Wirkung statt. Nach einigen Stunden war jedoch der Platinschwamm ringsum, wo er mit der Mischung in Berührung war, von Jodstärke geschwärzt. Ein entsprechender Versuch mit gewöhnlichem Platinschwamm angestellt, brachte diese Wirkung nicht hervor. — Mit dieser Erscheinung der Oxydation des Platins stimmt auch die Beobachtung von De la Rive überein, welcher fand, dafs ein Platinblech, welches eine Zeit lang als positive Elektrode in Wasser gedient hatte, weniger Wasserstoffgas entwickelte, wenn es nachher als negative Elektrode benutzt wurde, weil ein Theil des Wasserstoffgases zur Desoxydation des Platinblechs verwendet werden mufste.

Es entsteht nun die Frage, auf welche Weise das oxydirte Platin auf das Jodkalium wirkt. Reines Sauerstoffgas durch eine Auflösung von Jodkalium in Wasser, versetzt mit Stärkekleister, geleitet, bringt keine Veränderung hervor. Es kann also der Sauerstoff an der Oberfläche des Platins das allein Wirksame nicht seyn. Das Wahrscheinlichste ist wohl, dafs sich eine Säure (Platinsäure?) bildet, welche die Zersetzung des Jodkaliums bewirkt. Hiermit dürfte wohl auch die bekannte Erfahrung Boettger's in Zusammenhang zu bringen seyn, dafs Ammoniakgas so sehr tödtend auf Platinschwamm wirkt.

Digitized by Google

XIII. *Ueber die Elasticität des Wasserdampfs in niederen Temperaturen;*

von Dr. G. W. Muncke.
Prof. der Physik zu Heidelberg.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, für die Elasticität des Wasserdampfs sowohl in niederen, als auch in höheren Temperaturen einen allgemein befriedigenden analytischen Ausdruck aufzufinden, und da diese Aufgabe die Physiker fortdauernd sehr beschäftigt, so dürfte der folgende geringe Beitrag nicht ganz ohne Nutzen seyn. Den gröfsten Schwierigkeiten unterliegen allerdings die Messungen für höhere, den Siedpunkt des Wassers weit überschreitende Temperaturen; nicht geringe sind dieselben aber gleichfalls für die unter dem Gefrierpunkte liegenden, weil bei künstlichen Kältemischungen die Temperatur nicht lange constant bleibt, und die Behandlung derselben überhaupt mühsam ist. Da aber auch diese Messungen unzweifelhaft einen bedeutenden Werth haben, so lohnt es sich wohl der Mühe, auf die Gewinnung derselben bedacht zu seyn. Für diesen Zweck scheint mir Prechtl's Dampfmesser [1]) im hohen Grade geeignet zu seyn, wenn man ihn unter den erforderlichen Bedingungen gebraucht. Derselbe besteht aus einer langen, heberförmig gebogenen Barometerröhre, deren einer Schenkel mit Quecksilber gefüllt und bis zur Abwesenheit aller Luft ausgekocht wird; der andere enthält dann etwas Wasser, ist durch siedenden Wasserdampf gleichfalls völlig luftleer gemacht und am Ende zugeschmolzen, so dafs also der Unterschied des Quecksilberniveau's in beiden, nur etwa 1 Zoll von einander abstehenden, und völlig lothrecht gehaltenen Schenkeln die Elasticität des im einen derselben befindlichen Wasserdampfs angiebt.

Die

1) Wiener Zeitschrift, I, S. 383. — Neues Wörterb. d. Ph. X, S. 1086.

Digitized by Google

Die Herstellung des Apparats ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weil die Hitze, die das Wasser zum Sieden bringen soll, auch auf das Quecksilber in diesem und im andern Schenkel wirkt, es zum Aufwallen bringt, und ein Eindringen des Wassers in dasselbe zur Folge hat, wonach dann meistens die Röhre zerspringt und auf allen Fall unbrauchbar wird. Nach einigen mifslungenen Versuchen führte mich indefs folgendes Verfahren zum erwünschten Ziele. Auf eine stark ziehende, etwas grofse Kohlenpfanne setzte ich einen angemessen hohen Schornstein aus Eisenblech, versah letzteren seitwärts mit einer an ihm anliegenden und an der Berührungsstelle weit aufgeschlitzten Röhre, und als die Kohlen im starken Glühen waren, liefs ich durch einen Gehülfen den etwa 8 Zoll hoch Wasser über dem gegen 1 Zoll hohen Quecksilbercylinder enthaltenden, in eine lange feine Spitze ausgezogenen, offenen Schenkel von unten auf durch die Röhre in die Höhe schieben, so dafs der gröfste Theil der Spitze oben hervorragte. Das Wasser siedete bald bei ruhig bleibendem Quecksilber, und sobald als die letzten Antheile des Wassers über dem Quecksilber verschwunden waren, der Dampf aber noch stark aus der Spitze strömte, gab der Gehülfe ein Zeichen; ich verschlofs sofort die Spitze mit Siegellack, und der Schenkel wurde eilig nach unten aus der Röhre gezogen, um das Zerspringen des Glases zu verhüten. Nach dem Zuschmelzen der Spitze mittelst des Blasrohrs und dem Erkalten der Röhre sank das Quecksilber im andern Schenkel herab, im zugeschmolzenen bildete sich dagegen ein ungefähr 2 Par. Lin. hoher Wassercylinder. Stellt man diesen demnächst gehörig montirten Apparat in einem geräumigen Zimmer auf, dessen Temperatur sehr langsam wechselt, zugleich aber sehr tief herabgeht, so giebt er mit Anwendung geprüfter Thermometer ein untübertreffliches Mittel zum Messen der Elasticität der Dämpfe in niederen Temperaturen; wobei jedoch Folgendes nicht übersehen werden darf:

Zuerst ist man nicht absolut versichert, ob der den

Digitized by Google

Dampf enthaltende Schenkel wirklich völlig luftleer sey, obgleich dieses beim Einhalten des angegebenen Verfahrens, wenn man einen hinlänglich hohen Wassercylinder nimmt, und zugleich für starkes Sieden, so wie auch für schnelles Verschliefsen der Röhre beim noch sichtbaren Ausströmen des Dampfes sorgt, als höchst wahrscheinlich gelten mufs. Auf allen Fall wird unter den angegebenen Bedingungen ein etwa zurückbleibender Antheil Luft so gering seyn, dafs man ihn füglich vernachlässigen kann. Wichtiger dagegen ist die Ungleichheit der Capillarität in beiden Schenkeln, auch mufs der Druck des Wassercylinders mit in Rechnung genommen werden, dessen Höhe man übrigens für die Temperaturen unter 0° und wenige Grade darüber als gleichbleibend betrachten könnte. Die hieraus, namentlich aus der Capillarität, entspringenden Fehler genügend zu corrigiren scheint mir unmöglich zu seyn, und der Apparat müfste daher als ungenügend für scharfe Messungen verworfen werden, gäbe es nicht ein sehr nahe liegendes Mittel, diese Schwierigkeiten zu umgehen. Neuerdings hat nämlich Victor Regnault [1]) aus 64 Messungen die Elasticität des Wasserdampfs bei 0° Temperatur = 4,6 Millim. = 2,03918 Par. Lin.; Magnus [2]) aber aus sieben Versuchen = 4,525 = 2,0059325 Par. Lin. gefunden, beide Werthe nur unbedeutend verschieden. Bei meinen im Jahre 1814 und 1815 angestellten Versuchen [3]) über die Dichtigkeit des Wasserdampfs mafs ich beiläufig auch

1) *Annal. de chim. et de phys.* 3me *Ser.*, *XI*, *p.* 273. (Annalen, Ergänzbd. II, S. 119.)

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 61, S. 225.

3) Physikalische Abhandl. Giefs. 1816. Neues Wörterb. II, S. 340; X, 1069. Leider haben die eigentlich beabsichtigten Bestimmungen der Dichtigkeit des Wasserdampfs keineswegs gleiche Genauigkeit. Die Ursache liegt in einem durch die hygroskopische Wirkung der gebrauchten Barometer- und Thermometer-Skalen erzeugten constanten Fehler. Bringt man diesen nach Wahrscheinlichkeit in Rechnung, so stimmen die erhaltenen Werthe unter sich und mit den durch neuere genauere Versuche gefundenen überein, durch die sie indefs jetzt überflüssig geworden sind.

Digitized by Google

die Elasticität desselben, und zwar für 0° Wärme bei allen Versuchen. Die zahlreichen Messungen gaben im Mittel 2,04 Par. Lin., eine Bestimmung, die von den eben mitgetheilten nur unbedeutend, namentlich von der durch Regnault erhaltenen, um nicht ganz 0,001 Par. Lin. abweicht. Wenn wir demnach die Elasticität des Wasserdampfs für 0° Wärme nach Regnault's Versuchen, deren Resultat zwischen den beiden anderen ungefähr in der Mitte liegt, = 4,6 Millim. oder 2,03918 Par. Lin. als völlig genau bestimmt annehmen, so giebt dieses ein Mittel, die constanten Fehler des Prechtl'schen Dampfmessers zu corrigiren, und für alle Temperaturen unter 0°, so wie für die nicht weit darüber liegenden genaue Bestimmungen zu erhalten.

Während des verflossenen Winters versuchte ich als Probe einen kleinen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe zu liefern, die in gröfserem Umfange und mit der erforderlichen Genauigkeit nur in nördlicheren kälteren Gegenden, dort aber sehr leicht zu erhalten ist. Zu diesem Ende stellte ich meinen Apparat mitten im sehr geräumigen physikalischen Cabinette auf, sorgte für geprüfte Thermometer, und da die Schärfe meiner Augen für so feine Messungen nicht mehr ausreicht, so übernahm der hier anwesende Dr. Poulsen das Geschäft des Beobachtens. Der starken Kälte ungeachtet ging die Temperatur im Saale nicht unter 5° R. herab, blieb aber nicht etwa blofs Stunden, sondern ganze Tage hindurch constant, so dafs aus zu schnellem Wechsel kein Fehler entstehen konnte. Der Wassercylinder gefror selbst dann nicht, als wir die Stelle, wo er sich befand, mit Baumwolle umwickelten, diese mit Aether benetzten und dagegen bliesen. Sollte er in gröfserer Kälte gefrieren, vorausgesetzt, dafs seine Höhe eine Linie und darüber beträgt, so müfste man ihn losschmelzen, durch einige Neigung des Instruments höher steigen machen, und ihn daselbst wieder gefrieren lassen. Uebrigens erfordert die Behandlung des Apparats Vorsicht, damit nicht Wasser neben dem Quecksilber eindringe; auf allen Fall läfst er sich blofs mit den Händen vorsichtig getragen transportiren.

Digitized by Google

Drei Reihen von Beobachtungen bei herabgehender, nachher bei zwei Mal wieder steigender und abermals abnehmender Temperatur gaben für 0° Wärme genau übereinstimmend die Elasticität des Wasserdampfs =2,2 Par. Lin., wobei übrigens nicht zu übersehen ist, dafs die Skale blofs ganze Linien enthielt, die Zehntel also geschätzt werden mufsten. Unter der Voraussetzung, dafs 2,03918 Par. Lin. die wirkliche Elasticität des Wasserdampfs bei dieser Temperatur sey, beträgt also die Summe der constanten Fehler des Apparats +0,16082 Par. Lin., die jederzeit abzuziehen ist, wenn man die wirkliche Gröfse der Elasticität erhalten will. Die Correction für die Ausdehnung der Quecksilbersäulen durch Wärme ist zwar für den Umfang der beobachteten Temperaturen nur sehr klein, da aber der gröfste Unterschied der Temperaturen 7° R. beträgt, so habe ich sie nicht vernachlässigt. Hiernach enthält die folgende Tabelle in der zweiten Columne die Temperaturen, in den beiden folgenden die Höhen der Quecksilbersäulen, in der fünften deren Summe, in der sechsten diese Gröfse für die Ausdehnung des Quecksilbers durch Wärme corrigirt, und in der siebenten die für den constanten Fehler corrigirten wirklichen Elasticitäten.

Zahl der Beob.	Temperaturen.	Quecksilberhöhen			Corrigirt für	
		1. Schenk.	2. Schenk.	Summe.	Wärme.	constante Fehler.
3	2°,0 R.	1,7 Lin.	0,9 Lin.	2,6 Lin.	2,50955	2,34873
1	1 ,8	1,7	0,8	2,5	2,49960	2,33878
1	1 ,7	1,7	0,8	2,5	2,49962	2,33880
3	1 ,6	1,7	0,7	2,4	2,49964	2,33882
3	1 ,5	1,7	0,7	2,4	2,39966	2,23884
1	1 ,4	1,7	0,7	2,4	2,39968	2,23886
1	1 ,3	1,7	0,7	2,4	2,39970	2,23888
2	1 ,0	1,6	0,75	2,35	2,34976	2,18894
1	0 ,8	1,6	0,75	2,35	2,34982	2,18900
1	0 ,7	1,6	0,75	2,35	2,34984	2,18902
2	0 ,6	1,6	0,7	2,3	2,29987	2,13905
1	0 ,5	1,6	0,7	2,3	2,29988	2,13906
3	0 ,4	1,6	0,7	2,3	2,29990	2,13909
1	0 ,3	1,6	0,7	2,3	2,29992	2,13910
3	0 ,0	1,5	0,7	2,2	2,20000	2,03918
1	—0 ,7	1,5	0,6	2,1	2,10015	1,93933
3	—1 ,0	1,5	0,6	2,1	2,10022	1,93940

Digitized by Google

Zahl der Beob.	Temperaturen.	Quecksilberhöhen 1. Schenk.	2. Schenk.	Summe.	Corrigirt für Wärme.	constante Fehler.
2	—1°,4 R.	1,55 Lin.	0,5 Lin.	2,05 Lin	2,05031	1,88949
1	—1 ,8	1,55	0,5	2,05	2,05040	1,88954
2	—2 ,0	1,5	0,5	2,00	2,00040	1,83963
1	—2 ,2	1,4	0,5	1,90	1,90049	1,73967
1	—2 ,3	1,4	0,5	1,90	1,70052	1,73970
2	—3 ,0	1,4	0,3	1,70	1,70067	1,53985
2	—4 ,0	1,4	0,25	1,65	1,65090	1,49008
1	—5 ,0	1,3	0,2	1,50	1,50112	1,34030

Die hier unverändert mitgetheilten Beobachtungen zeigen auf den ersten Blick, dafs blofse Schätzungen der Theile der Linien sowohl, als auch der Thermometergrade für so feine Messungen nicht genügen; zugleich aber dürfen wir uns dadurch nicht irren lassen, dafs die Elasticitäten sogar für abnehmende Temperaturen wachsen, denn dieses folgt nothwendig, da die Wärmecorrectionen verschieden sind, die gemessenen Elasticitäten aber nicht über 0,1 Lin. oder nur selten über 0,05 Lin. hinausgehen, und daher für wenig veränderte Temperaturen gleichbleibend scheinen. Werden dagegen die den ganzen und halben Graden zugehörigen Gröfsen allein genommen, so geben diese folgende Reihe:

Temperat.	Elasticität.	Temperat.	Elasticität.
2°,0 R.	2,34873 Lin.	—1° R.	1,93940 Lin.
1 ,5	2,23844	—2	1,83963
1 ,0	2,18894	—3	1,53985
0 ,5	2,13906	—4	1,49008
0	2,03918	—5	1,34030

Hierin zeigt sich allerdings zwar ein Fortschreiten, und sogar anscheinend ein regelmäfsiges; sucht man aber die Differenzen der erhaltenen Gröfsen, so findet man bald, dafs die Messungen keineswegs hinlänglich genau sind, um aus ihnen ein allgemeines Gesetz zu erhalten. Das Ganze sollte indefs nur ein Probeversuch seyn, um den Apparat zu prüfen, und hierfür dürften die Resultate als genügend gelten. Für eigentliche genaue Messungen ist offenbar eine blofse Schätzung von Zehnteln einer Linie und Zehnteln

Digitized by Google

der gewöhnlichen Thermometerskalen keineswegs genügend, vielmehr wird man Hundertel der Linien mikrometrisch scharf messen, und bis zu weit tieferen Graden, als hier geschehen ist, herabgehen müssen, welches letztere übrigens in nördlicheren Gegenden leicht geschehen kann. Die Herstellung einer Skale endlich mit Nonius, mittelst deren sich Hundertel einer Linie messen lassen, gehört nicht unter die unerreichbaren Probleme; ein so vorgerichteter Apparat aber wird dann sicher sehr genaue Resultate geben.

XIV. *Ueber die theoretische Formel für die Spannkraft des Wasserdampfs; von C. Holtzmann.*

(Briefliche Mittheilung.)

Albbrück, den 20. Jan. 1846.

— In seiner Abhandlung über die Elasticität des Wasserdampfs verwirft Hr. Regnault die von Roche aufgestellte Formel als nicht das mathematische Gesetz des Phänomens aussprechend. Ich habe in der kleinen Schrift: »über die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe,« aus welcher Sie in dem zweiten Ergänzungsbande Ihrer Annalen, S. 183, einen Auszug gaben, dieselbe Formel als eine *theoretische*, also das mathematische Gesetz dieses Phänomens aussprechende entwickelt, natürlich so weit die physikalischen Gesetze, auf welche die Formel gebaut ist, richtig sind, was ich zum Ueberfluſs noch ausdrücklich (S. 4 meines Schriftchens) bemerke.

Diese Formel ist nach meiner Darstellung und Berechnung der Constanten:

$$log \frac{p}{p_0} = \frac{5{,}2555 . t}{336{,}22 + t},$$

wo t die Temperatur vom Siedpunkt gezählt nach Cels.,
p die Spannung des Wasserdampfs,
p_0 die Spannung für $t = 0$, also für den Siedpunkt be-

Digitized by Google

zeichnet, und wo die Logarithmen die gewöhnlichen sind.

Diese Formel nun soll, nach Hr. Regnault, der Erscheinung nicht entsprechen, weil:

1) Die durch die Formel gegebenen Curve zwei Zweige hat, welche für $t = -336{,}22$ zusammenstofsen mit $p = 0$.

Für diese Temperatur ist die Spannkraft der Dämpfe $= 0$; d. h. dort ist die Gränze der Verdunstung, unterhalb dieser Temperatur giebt es keine Dämpfe, es hat also die Formel keine Geltung mehr. Damit fällt dann der zweite Schenkel der Curve von selbst weg, was übrigens nach der Art, wie man discontinuirliche Functionen darstellt, auch in obiger Formel angezeigt werden könnte, wenn diefs einigen Nutzen bringen würde.

Dafs eine Gränze der Verdunstung besteht, wissen wir für das Quecksilber aus Faraday's Versuchen, und diese stimmen hierin sehr genau mit den Folgerungen aus meiner Formel überein (S. 28 des angeführten Schriftchens).

2) Dann soll wieder die Formel das Phänomen nicht geben, weil sie ihrer entsprechenden Curve für $t = 1700$ ungefähr einen Wendepunkt giebt, von wo die Curve der Elasticitäten sich gegen eine Asymptote hinbeugt.

Unsere physikalischen Kenntnisse des Wasserdampfs stehen einstweilen an dem Punkte, dafs die latente Wärme mehr der fühlbaren zusammen 540° ausmachen, wenn die letzte vom Siedpunkt an gezählt wird. Nach diesem Stande unseres Wissens kann also auch nur vom Wasserdampf im Maximo der Spannkraft die Rede seyn, so lange die Temperatur 540° nicht übersteigt, und jede Folgerung über diese Temperatur hinaus ist unstatthaft. Dafs die obige Formel eine Spannkraft von Dampf über 540° angeben wolle, wird also nirgends behauptet werden können.

So weit wir Versuche über die Spannkraft der Dämpfe haben, entspricht die Formel, und wird wohl auch noch genaueren Versuchen entsprechen, wenn die Coëfficienten gehörig corrigirt werden.

Hiernach glaube ich gezeigt zu haben, dafs trotz der

Digitized by Google

Einwendungen des Hrn. Regnault obige Formel, so weit die bisher als gültig angenommenen Gesetze über die Dämpfe richtig sind, das Gesetz der Abhängigkeit der Spannkraft der Dämpfe von der Temperatur ausdrückt. Jedenfalls aber halte ich es für wissenschaftlicher gehandelt, ein Phänomen durch eine Formel auszudrücken, welche eine nothwendige Folge der anderweitig erkannten Gesetze ist, als eine rein empirische Formel hierzu zu verwenden, wobei man diefsmal noch den Vortheil hat, dafs die theoretische Formel zugleich brauchbarer ist als die andere, die sich nach p und nach t ganz einfach auflösen läfst.

Ueber die Folgerungen, welche die theoretische Formel in Bezug auf die Erweiterung unserer Kenntnisse der Dämpfe zuläfst, wie über ihre Brauchbarkeit in einer Theorie der Dampfmaschinen, habe ich mich in meinem Schriftchen selbst ausgesprochen.

XV. *Ueber den Siedpunkt des Wassers in verschiedenen Höhen; von Hrn. V. Regnault.*

(*Ann. de chim. et phys. Ser. III, T. XIV, p.* 196. — Eine kürzere Notiz über denselben Gegenstand ward bereits in den Annalen, Bd. 65, S. 360, mitgetheilt.)

In den *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XI, p.* 334 [1]), habe ich über die Spannkraft des Wasserdampfs von —32° bis 100° C. eine neue, aus einer grofsen Zahl von Bestimmungen abgeleitete Tafel gegeben, und gesucht, dieselbe für Temperaturen in der Nähe von 100° durch Beobachtung an einem sehr genauen Thermometer zu prüfen, welches auf hohen Bergen in den Dampf von siedendem Wasser getaucht ward. Ich brachte in meiner Abhandlung zwei in dieser Absicht angestellte Beobachtungsreihen bei, eine von Hrn. Marié bei Ersteigung des Mont-Pila im Decem-

1) S. Annalen, Ergänzungsband, S. 119.

Digitized by Google

ber 1843, die andere von den HH. Bravais und Peltier bei Ersteigung des Faulhorn im Sommer 1842.

Die Beobachtungen des Hrn. Marié stimmen gut mit meiner Tafel, vor allem wenn man eine anfangs vernachlässigte, wesentliche Berichtigung daran anbringt, nämlich die Berichtigung der beobachteten Barometerstände wegen Abnahme der Schwerkraft mit der Höhe. Dann werden diese Beobachtungen:

Siedhitze.	Spannkraft.		Untersch.
	Beobachtet.	Berechnet.	
	mm	mm	mm
99°,87 C.	756,69	756,59	+0,10
99 ,40	745,05	743,94	+1,11
98 ,61	723,49	723,06	+0,43
98 ,36	716,42	716,56	−0,14
97 ,70	700,25	699,63	+0,62
96 ,80	679,57	677,07	+2,50
96 ,38	666,87	666,75	+0,12
95 ,95	655,71	656,33	−0,62
95 ,49	645,90	645,33	+0,57

Dagegen zeigen die Beobachtungen der HH. Bravais und Peltier ziemlich grofse Unterschiede [1]), was ich dem Umstand zuschreibe, dafs die von diesen Physikern angewandten Thermometer grofse Unbeständigkeiten in der Lage des Nullpunkts zeigten, welche entsprechende Anomalien im Siedpunkte nach sich ziehen mufsten.

Um in derlei Bestimmungen scharfe Resultate zu erlangen, genügt es nämlich nicht, dafs das Thermometer mit grofser Genauigkeit getheilt sey: es mufs auch der Behälter aus einer Glassorte gebildet seyn, die sich sehr regelmäfsig ausdehnt. Eine lange Erfahrung hat mich gelehrt, dafs die verschiedenen Glassorten diese Bedingung nicht gleich gut erfüllen. So zeigen die aus unseren gewöhnlichen Glassorten construirten Thermometer oft Verschiebungen des Nullpunkts von 0,5 Grad, blofs weil das Thermometer in der Zwischenzeit zweier Bestimmungen dieses Festpunktes bis 100° erwärmt worden war, wogegen die Thermometerröhren, die ich in der Hütte von Choisy-le-Roi

1) *Compt. rend. XVIII, p.* 572.

Digitized by Google

eigends aus Krystallglas machen und sogleich durch einen geschickten Künstler (Hrn. Bunten) mit daran geblasenen Behältern versehen liefs, nur sehr schwache, selten auf 0°,05 steigende und oft noch weit geringere Veränderungen zeigten.

Es geschieht indefs zuweilen, dafs das Thermometer, selbst wenn der Stiel aus Krystallglas von Choisy-le-Roi verfertigt und der Behälter unmittelbar daran geblasen ist, noch Unregelmäfsigkeiten in seinem Gange zeigt. Dieser Uebelstand, welcher aus einer Veränderung des Behälters während des Blasens entspringt, zeigten sich bei dem Thermometer, welches ich den HH. Bravais und Peltier zu ihren Beobachtungen von 1842 übersandt hatte. In diesem Fall mufs man nicht säumen, den Behälter vom Thermometer abzuschneiden und einen neuen daran blasen zu lassen.

Auf meine Bitte waren die HH. Bravais und Peltier so gut, während ihrer Ausflüge in den Alpen im Juli 1844 neue Bestimmungen zu machen. Sie gebrauchten dabei den Sied-Apparat, dessen sich schon der Eine von ihnen bei den Versuchen von 1842 bedient hatte. Der Stiel des Thermometers war auch noch der nämliche, aber es war ein neuer Behälter daran geblasen, und man hatte sich vor der Abreise versichert, dafs das umgearbeitete Instrument eine genügende Regelmäfsigkeit darbot.

[Hr. R. läfst nun die Beobachtungen der HH. Bravais und Peltier folgen, und eben so auch die, welche Hr. Izarn in den Pyrenäen anstellte. Da beide Reihen bereits vollständig in den Annalen, Bd. 65, S. 365 und 368, mitgetheilt worden sind, so wiederholen wir sie hier nicht.]

Aus diesen Tafeln (fährt dann Hr. R. fort) kann man ersehen, dafs die Unterschiede zwischen den direct abgelesenen und den nach den beobachteten Siedpunkten aus meiner Tafel hergeleiteten Barometerständen immer sehr klein sind, selten ein Millimeter erreichen, und bald positiv, bald negativ sind. Ich glaube hienach annehmen zu können, dafs meine Tafel über die Spannkräfte des Wasserdampfs zwischen 84° und 100° C. streng geprüft sey,

Digitized by Google

und zur Berechnung von Höhen aus beobachteten Siedpunkten des Wassers mit voller Zuversicht angewandt werden könne [1]). Diese hypsometrische Methode hat für den

1) Hr. Forbes hat in den *Transact. of the Roy. Society of Edinburgh, T. XV, p.* 409, vergleichende Beobachtungen veröffentlicht, die er i. J. 1842 in den Alpen über die Siedhitze des Wassers unter direct mit dem Barometer gemessenen Drucken anstellte.

Seine Beobachtungen, auf französische Maafse reducirt, sind folgende:

Beobachtete Siedhitze.	Barometerstand, bei 0°		Unterschied.
	beobachtet.	berechnet nach meiner Formel.	
	mm	mm	mm
93°,39 C.	588,10	597,26	9,16
93 ,66	593,16	603,08	9,92
92 ,82	575,91	584,46	8,55
94 ,21	606,87	615,52	8,65
90 ,64	527,55	538,39	10,84
95 ,66	638,62	649,38	10,76
96 ,96	723,61	732,16	8,55

Aus dieser Tafel sieht man, dafs die von Hrn. Forbes beobachteten Barometerstände um 9 bis 10 Millimeter kleiner sind als die mittelst meiner Tafel aus den Siedpunkten des Wassers berechneten, oder anders gesagt, dafs die von Hrn. Forbes beobachteten Siedpunkte des Wassers um etwa 0,8 Grad zu hoch sind. Es ist indefs beim Lesen der Abhandlung des Hrn. Forbes leicht ersichtlich, dafs dieser Umstand, bei seiner Verfahrungsweise, nothwendig eintreten mufste. Denn Hr. Forbes hielt den Behälter seines Thermometers in das Wasser getaucht, und bekanntlich ist die Temperatur des siedenden Wassers merklich höher als die des Dampfs, vor allem bei schwächeren Drucken als 760 Millim. (S. meine Abhandl. über die Spannkraft der Wasserdämpfe, p. 315 — Ann. Ergänzbd. S. 119.) Ueberdiefs wendet Hr. F. zum Siedendmachen des Wassers eine Aeolipila an, die, dem Verf. zufolge, eine Pinte Wasser (0,57 Liter) in 4 Minuten zum Sieden bringt, folglich ein sehr heftiges Sieden bewerkstelligen mufs, so dafs wenn die Ausgangsöffnungen für den Dampf nicht sehr weit sind, was man nach der Abbildung des Apparats glauben mufs, der Dampf in dem Siedgefäfs ohne Zweifel eine den atmosphärischen Druck übersteigende Spannkraft erreicht.

Diese beiden Umstände streben die beobachtete Siedhitze des Wassers zu grofs zu machen.

Das Thermometer des Hrn. Forbes war von 185° bis 214° F. graduirt, aber es ist nicht gesagt, wie es graduirt ward. Die Graduirung durch Vergleich mit einem Normalthermometer in stark erhitztem

Digitized by Google

Reisenden, der schwierige Gegenden durchstreift, grofse Vorzüge vor dem Gebrauch des Barometers, denn sie erlaubt ihm mit einem Apparat von sehr kleinen Dimensionen und leichter Tragbarkeit sehr genaue Resultate in wenigen Minuten zu erhalten.

Fig. 1, Taf. II, stellt den kleinen Apparat dar, dem ich zu diesem Behufe habe construiren lassen. Er besteht aus mehren Messingröhren *ijkl*, *kr*, *rs*, *st*, die wie bei einem Fernrohr in einander stecken. Die untere *ijkl* dient als Kessel, und hat 30 Millimeter Durchmesser; sie schraubt sich an eine weitere Hülle, *efgh*, an welche mittelst eines Bayonettschlüssels eine kleine Weingeistlampe, *abcd*, befestigt wird. Um den zur Verbrennung nöthigen Luftzug zu schaffen, sind in der Hülle *efgh* Oeffnungen angebracht, unten bei *o*, *o*, *o*, oben bei *o'*, *o'*, *o'*. Ein ausgeschnittener Ring erlaubt die unteren Oeffnungen theilweise zu schliefsen, wenn der Wind zu heftig weht.

Die Höhe des Apparats, aufs Weiteste eingeschoben, beträgt 15 Centimeter, ganz ausgezogen 35.

Man schüttet in den kleinen Kessel etwa 40 Kubikcentimeter gemeinen Wassers, und hängt das Thermometer so auf, dafs sein Behälter 2 bis 3 Centimeter über der Wasserfläche schwebt und das Ende der Quecksilbersäule während des Siedens so eben aus dem Pfropfen *v* hervorragt. Diefs läfst sich durch zweckmäfsiges Ausziehen der Röhren leicht bewerkstelligen.

Das Thermometer hat eine Skale von willkührlichen, aber genau kalibrirten Abtheilungen, und geht nur von 75° bis 100°. Es wird folgendermafsen kalibrirt. Zunächst wird es mit (wie gewöhnlich gut ausgekochtem) Quecksilber so weit gefüllt, dafs diefs, in schmelzendes Eis getaucht, vom Behälter aus ungefähr ein Drittel des Stiels einnimmt. Man schreibt diesen Theilstrich genau auf; er sey *n*.

Wasser scheint mir keine Genauigkeit zu verbürgen. Ich glaube nicht, dafs die Beobachtungen des Hrn. Forbes etwas gegen die Genauigkeit meiner Tafel beweisen.

Digitized by Google

Hierauf stellt man das Thermometer neben ein Normalthermometer in ein grofses Gefäfs mit Wasser von 20°. Die Temperatur dieses Wassers mufs strenge stationär erhalten werden, was leicht geschieht, wenn sie wenig von der der umgebenden Luft abweicht, und das Wasser fortwährend umgerührt wird. Man schreibt den Theilstrich n' auf, welcher der Temperatur t des Normalthermometers entspricht. Dann ist der Werth eines Grades unseres Thermometers:

$$\frac{n'-n}{t}.$$

Nun läfst man eine Portion Quecksilber heraustreten, so dafs die Säule, wenn das Thermometer in den Dampf von siedendem Wasser gebracht wird, oben im Stiele stehen bleibt. Man verschliefst das von Luft befreite Thermometer, und zeichnet den Theilstrich n'' auf, den es in der Temperatur T des Dampfs von siedendem Wasser unter einem Druck von nahe 760 Millimet. angiebt. Der Werth des modificirten Thermometergrades wird nun seyn:

$$\frac{\frac{n'-n}{t}+\frac{1}{6480}(n''-n)}{1+\frac{T}{6480}}.$$

Als Beispiel hier eine solche Bestimmung:

Der Nullpunkt des Thermometers fand sich bei 53P. Bei t=20°,10 stand es auf 240P,4.

$$\text{Werth des Grades} = \frac{240{,}4-53}{20{,}10} = 9^{P}{,}3233.$$

Nach Herauslassen einer Portion Quecksilber zeigte es im Dampf von siedendem Wasser unter 751mm,72 Druck, folglich bei 99°,69 Temperatur, 203P,9. Hätte man kein Quecksilber herausgelassen und wäre der Stiel lang genug gewesen, so hätte der Punkt 99°,69 gelegen bei:

$$99^{\circ}{,}69 \cdot 9^{P}{,}3233 + 53^{P} = 982^{P}{,}44.$$

Es ist also bei der Temperatur 99°,69 eine Quecksilbermenge herausgetreten, entsprechend 982P,44 — 203P,9 = 778P,54 oder:

$$778^{P}{,}54 \cdot \frac{1}{1+\frac{99{,}69}{6480}} = 766^{P}{,}73$$

bei 0° Temperatur.

Digitized by Google

Der virtuelle Nullpunkt unseres modificirten Thermometers liegt also bei:

$$53^p, -766^p,73 = -713^p,73,$$

folglich ist der neue Werth des Grades:

$$\frac{203,9 + 713,73}{99,69} = 9^p,2048,$$

und der Punkt 100° liegt auf 206^p,75 seiner Skale.

Der einzige Uebelstand dieser Graduirungsweise des Thermometers besteht darin, dafs man den Ausdehnungscoëfficienten des Glases als gleich für alle Behälter voraussetzt, es ist indessen leicht sich zu überzeugen, dafs diese Hypothese zu keinem merklichen Fehler führen kann, weil die Glieder, in welche dieser Coëfficient eintritt, immer sehr klein sind.

[Hr. Regnault läfst nun die bereits (Ann. Bd. 65, S. 365) mitgetheilten Beobachtungen des Hrn. Izarn folgen, und fährt dann fort:]

Um den Reisenden die hypsometrischen Bestimmungen zu erleichtern, füge ich hier eine Tafel hinzu, welche zwischen 85° und 101° für jeden Zehntelgrad die den beobachteten Siedpunkten des Wassers entsprechenden Barometerstände, reducirt auf 0°, angiebt:

Grad.	Spannung.	Untersch.	Grad.	Spannung.	Untersch.	Grad.	Spannung.	Untersch.	Grad.	Spannung.	Untersch.
°	mm		°	mm		°	mm		°	mm	
85,0	433,04	1,71	87,0	468,22	1,82	89,0	505,76	1,94	91,0	545,78	2,07
85,1	434,75	1,71	87,1	470,04	1,83	89,1	507,70	1,95	91,1	547,85	2,07
85,2	436,46	1,71	87,2	471,87	1,83	89,2	509,65	1,95	91,2	549,92	2,08
85,3	438,17	1,72	87,3	473,70	1,84	89,3	511,60	1,96	91,3	552,00	2,09
85,4	439,89	1,73	87,4	475,54	1,84	89,4	513,56	1,97	91,4	554,09	2,10
85,5	441,62	1,73	87,5	477,38	1,85	89,5	515,53	1,97	91,5	556,19	2,10
85,6	443,35	1,74	87,6	479,23	1,85	89,6	517,50	1,98	91,6	558,29	2,10
85,7	445,09	1,75	87,7	481,08	1,86	89,7	519,48	1,98	91,7	560,39	2,12
85,8	446,84	1,75	87,8	482,94	1,87	89,8	521,46	1,99	91,8	562,51	2,12
85,9	448,59	1,75	87,9	484,81	1,88	89,9	523,45	2,00	91,9	564,63	2,13
86,0	450,34	1,76	88,0	486,69	1,88	90,0	525,45	2,00	92,0	566,76	2,13
86,1	452,10	1,77	88,1	488,57	1,88	90,1	527,45	2,01	92,1	568,89	2,14
86,2	453,87	1,77	88,2	490,45	1,89	90,2	529,46	2,02	92,2	571,03	2,15
86,3	455,64	1,78	88,3	492,34	1,90	90,3	531,48	2,02	92,3	573,18	2,16
86,4	457,42	1,79	88,4	494,24	1,91	90,4	533 50	2,03	92,4	575,34	2,16
86,5	459,21	1,79	88,5	496,15	1,91	90,5	535,53	2,04	92,5	577,50	2,17
86,6	461,00	1,80	88,6	498,06	1,92	90,6	537,57	2,04	92,6	579,67	2,17
86,7	462,80	1,80	88,7	499,98	1,92	90,7	539,61	2,05	92,7	581,84	2,18
86,8	464,60	1,81	88,8	501,90	1,92	90,8	541,66	2,06	92,8	584,02	2,19
86,9	466,41	1,81	88,9	503,82	1,94	90,9	543,72	2,06	92,9	586,21	2,19
87,0	468,22		89,0	505,76		91,0	545,78		93,0	588,41	

Digitized by Google

Grad.	Spannung.	Unterschied.	Grad.	Spannung.	Unterschied.	Grad.	Spannung.	Unterschied.	Grad.	Spannung.	Unterschied.
°	mm		°	mm		°	mm		°	mm	
93,0	588,41	2,20	95,0	633,78	2,34	97,0	682,03	2,49	99,0	733,21	2,64
93,1	590,61	2,21	95,1	636,12	2,35	97,1	684,52	2,50	99,1	735,85	2,65
93,2	592,82	2,22	95,2	638,47	2,36	97,2	687,02	2,51	99,2	738,50	2,66
93,3	595,04	2,22	95,3	640,83	2,36	97,3	689,53	2,51	99,3	741,16	2,67
93,4	597,26	2,23	95,4	643,19	2,38	97,4	692,04	2,52	99,4	743,83	2,67
93,5	599,49	2,23	95,5	645,57	2,38	97,5	694,56	2,52	99,5	746,50	2,68
93,6	601,72	2,25	95,6	647,95	2,39	97,6	697,08	2,53	99,6	749,18	2,69
93,7	603,97	2,25	95,7	650,34	2,39	97,7	699,61	2,54	99,7	751,87	2,70
93,8	606,22	2,26	95,8	652,73	2,40	97,8	702,15	2,55	96,8	754,57	2,71
93,9	608,48	2,26	95,9	655,13	2,41	97,9	704,70	2,56	99,9	757,28	2,72
94,0	610,74	2,27	96,0	657,54	2,41	98,0	707,26	2,56	100,0	760,00	2,73
94,1	613,01	2,28	96,1	659,95	2,42	98,1	709,82	2,57	100,1	762,73	2,73
94,2	615,29	2,29	96,2	662,37	2,43	98,2	712,39	2,58	100,2	765,46	2,74
94,3	617,58	2,29	96,3	664,80	2,44	98,3	714,97	2,59	100,3	768,20	2,75
94,4	619,87	2,30	96,4	667,24	2,45	98,4	717,56	2,59	100,4	771,95	2,76
94,5	622,17	2,31	96,5	669,69	2,46	98,5	720,15	2,60	100,5	773,71	2,77
94,6	624,48	2,31	96,6	672,14	2,46	98,6	722,75	2,60	100,6	776,48	2,78
94,7	626,79	2,32	96,7	674,60	2,47	98,7	725,35	2,61	100,7	779,26	2,78
94,8	629,11	2,33	96,8	677,07	2,48	98,8	727,96	2,62	100,8	782,04	2,79
94,9	631,44	2,34	96,9	679,55	2,48	98,0	730,58	2,63	100,9	784,83	2,80
95,0	633,78		97,0	682,03		99,0	733,21		101,0	787,63	

XVI. *Ueber die schwefligsauren Salze;* *von Carl Rammelsberg.*

(Schluſs von Seite 257.)

Schwefligsaures Nickeloxyd.

Wenn man frisch gefälltes Nickeloxydhydrat in Wasser vertheilt, mit schwefliger Säure behandelt, so erhält man eine vollständige grüne Auflösung, welche nach dem Eindampfen im Wasserbade ein gleichgefärbtes Salz absetzt.

Das schwefligsaure Nickeloxyd bildet eine undeutlich krystallinische Masse; es ist in Wasser, selbst in der Wärme, unauflöslich, und wird nur mit Hülfe von schwefliger Säure aufgelöst; beim Erhitzen mit Wasser wird das zuvor durchscheinende Salz ganz undurchsichtig, wahrscheinlich in Folge

Digitized by Google

einer Bildung von wasserfreiem Salz oder eines anderen Hydrats. Von Säure hingegen wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure leicht aufgelöst.

Erhitzt man dieses Salz in einer kleinen Retorte, so schmilzt es zunächst, indem eine beträchtliche Menge Wasser fortgeht, später wird es wieder fest, färbt sich dunkler, giebt schweflige Säure, und hinterläfst einen graugrünen Rückstand, der an Wasser schwefelsaures Nickeloxyd, an Essigsäure Nickeloxyd abtritt, und zum grofsen Theil aus Schwefelnickel besteht [1]). Die Menge dieses Rückstandes betrug in einem Versuche etwa 47 Proc. vom Salze.

Zur Analyse wurden 1,585 Grm. in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und in der Siedhitze mit Kali gefällt. Das Nickeloxyd war nach dem Ausglühen $=0{,}485$ $=30{,}60$ Proc. Hieraus folgt, dafs das schwefligsaure Nikkeloxyd 6 At. Wasser enthält, indem $\dot{Ni}\ddot{S}+6\dot{H}$ enthalten mufs:

Nickeloxyd	30,39
Schweflige Säure	25,95
Wasser	43,66
	100.

Fordos und Gélis sowohl, wie Muspratt, haben dieses Salz ebenfalls dargestellt; der Letztere giebt aufserdem an, dafs beim Behandeln von Nickeloxydhydrat mit Wasser und schwefliger Säure $\dot{Ni}\ddot{S}+4\dot{H}$ als krystallinisches Pulver sich abscheide. Ich habe, wie schon angeführt, in diesem Fall eine vollständige Auflösung erhalten.

Wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Nikkeloxyd schwefligsaures Kali oder Natron setzt, so entsteht ein starker schleimiger Niederschlag von grüner Farbe. Bringt man denselben auf ein Filtrum, so geht die Flüssigkeit noch stark grün gefärbt hindurch, aber obwohl sie von schwefligsaurem Salze nicht mehr gefällt wird, so trübt sie sich doch beim Stehen oder beim Erwärmen unter Absatz

1) Nach Muspratt soll das Salz fast nur Nickeloxyd hinterlassen, aber dieses ist unrichtig.

Digitized by Google

satz einer neuen Portion Niederschlags von gleichem Ansehen wie der frühere. Aber im letzten Fall wird schweflige Säure frei. Versucht man, die Substanz auf einem Filtrum auszuwaschen, so färbt sie sich auf der Oberfläche erst gelb und dann schwarz, und in Folge einer äufserst raschen und fortgesetzten Oxydation enthält diefs Waschwasser stets schwefelsaures Nickeloxyd.

Die Unmöglichkeit, diese Verbindung rein zu erhalten, ist der Grund, weshalb eine Untersuchung kein genaues Resultat geben konnte, aber die Entwicklung der schwefligen Säure in den letzten Stadien ihrer Bildung, welche auf ein basisches Salz deutete, wird durch das Folgende höchst wahrscheinlich.

Zum Zweck der Analyse wurde der Niederschlag, nachdem die alkalischen Salze ausgewaschen waren, sogleich im Wasserbade ausgetrocknet, um eine fernere Oxydation bei langsamen Trocknen zu vermeiden. Er enthielt aber trotz dem eine beträchtliche Menge Schwefelsäure, die eine besondere Bestimmung nöthig machte.

a) 2,078 Grm. wurden in einem verschlossenen Kolben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Der schwefelsaure Baryt betrug 1,342 = 0,46127 Schwefelsäure.

b) 2,6 Grm. wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen. Beim Auskochen mit Wasser blieben 1,04 Nickeloxyd zurück, und die sauer gemachte Flüssigkeit gab 2,804 schwefelsauren Baryt = 0,96379 Schwefelsäure.

Zieht man nun die Schwefelsäure von *a*) von der in *b*) erhaltenen ab, und verwandelt den Rest in schweflige Säure, so erhält man für 100 Th. der Substanz:

Nickeloxyd	40,00
Schwefelsäure	22,19
Schweflige Säure	11,91

Aus einer anderen Probe wurden 41,9 Nickeloxyd, 19,58 Schwefelsäure und 10,88 schweflige Säure erhalten.

Ich wage es nicht, mit Bestimmtheit aus diesen Versu-

Digitized by Google

chen einen Schluſs auf den Sättigungsgrad des schwefligsauren Salzes zu machen, aber daſs es ein basisches seyn müsse, geht aus ihnen unzweideutig hervor. Die Unmöglichkeit, es rein zu erhalten, macht es zweifelhaft, ob es $\dot{Ni}^2\ddot{S}$ oder $\dot{Ni}^3\ddot{S}^2$ ist.

Schwefligsaures Nickeloxyd-Ammoniak.

Löst man schwefligsaures Nickeloxyd in Ammoniak auf und fügt Alkohol hinzu, so schlägt sich die Doppelverbindung von hellblauer Farbe in krystallinischer Gestalt nieder.

In wenig Wasser löst sie sich zu einer hellblauen Flüssigkeit, welche aber durch mehr Wasser oder durch Erwärmung getrübt wird. In der Flüssigkeit befinden sich Ammoniak und schwefligsaures Ammoniak.

Beim Erhitzen giebt sie Wasser, Ammoniak und ein Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak, während ein Rückstand von gleicher Beschaffenheit wie bei dem einfachen Salze bleibt.

1,4 Grm. gaben, auf früher erwähnte Art untersucht, 1,011 Salmiak = 0,3238 Ammoniak und 0,422 Nickeloxyd, woraus für 100 Th. sich ergiebt:

			Berechnet.
Ammoniak	23,13	$1\frac{1}{2}$ Aeq.	21,04
Nickeloxyd	30,14	1 At.	30,69
Schweflige Säure		1 -	26,22
Wasser		3 -	22,05
			100.

Die Formel der Verbindung würde demzufolge $\dot{Ni}\ddot{S} + 1\frac{1}{2}\dot{N}\dot{H}^3 + 3\dot{H}$ seyn, d. h. gleichsam die des einfachen Salzes, worin $3\dot{H}$ durch $1\frac{1}{2}\dot{N}\dot{H}^3$ ersetzt wären.

Schwefligsaures Kobaltoxyd.

Kobaltoxydhydrat löst sich, mit Wasser angerührt, leicht in schwefliger Säure auf, und nach dem Erhitzen schieſsen beim Stehen dieser Auflösung Krystalle an, welche, nach Muspratt, $\dot{Co}\ddot{S} + 5\dot{H}$ sind.

Digitized by Google

Wenn man eine solche Auflösung im Wasserbade abdampft, so entwickelt sich viel schweflige Säure, aber die Flüssigkeit mufs schon sehr concentrirt seyn, ehe sich Salz daraus absetzt. Letzteres liefs sich, wie mehrfach wiederholte Versuche mir zeigten, auf diesem Wege nicht untersuchen, da es sich zum gröfsten Theil in schwefelsaures Kobaltoxyd verwandelt hatte.

Aus diesem Grunde wurde die rothe Auflösung in einer Retorte abgedampft, während ein beständiger Strom Wasserstoffgas die Wasserdämpfe fortführte und den Zutritt der Luft abhielt. Unter Entwicklung von schwefliger Säure setzt sich sehr bald ein schön *pfirsichblüthrothes* Salz in sehr kleinen Krystallen ab, welches in Wasser fast unauflöslich ist, und dessen Analyse folgende Resultate gab:

2,565 Grm., die einige Stunden im Exsiccator gestanden hatten, wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen, wobei keine Spur schwefliger Säure entwich. Nach dem Ausziehen mit Wasser blieben 1,041 schwarzer Rückstand, der bei der Reduction in Wasserstoffgas 72,97 Proc. Metall gab, mithin $\dot{Co}\ddot{Co}$ war. Die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Flüssigkeit gab 3,037 schwefelsauren Baryt = 0,8356 schweflige Säure. In 100 Th. also:

Kobaltoxyd	37,63
Schweflige Säure	32,58

Darnach ist das Salz $\dot{Co}\ddot{S}+3\dot{H}$, und müfste enthalten:

Kobaltoxyd	38,84
Schweflige Säure	33,22
Wasser	27,94
	100.

Wenn sich bei fortgesetztem Abdampfen in der Retorte nichts mehr von diesem Salze abscheidet, und der Inhalt nach dem Erkalten auch nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, so tritt diefs von Neuem ein, sobald das Erhitzen wieder beginnt, und gleichzeitig schlägt sich ein hell *rosenrothes* Pulver nieder, welches schon auf dem Fil-

Digitized by Google

trum sich bräunt, so dafs es zur näheren Untersuchung ungeeignet ist. Wahrscheinlich ist es ein basisches Salz. Bleibt es unter der Flüssigkeit längere Zeit stehen, so nimmt es an Menge scheinbar ab, wird dunkel und krystallinisch.

Uebergiefst man das pfirsichblüthrothe $\dot{Co}\ddot{S}+3\dot{H}$ mit *Ammoniak*, so wird es bläu und löst sich theilweise unter Rücklassung eines grünen Körpers mit rothbrauner Farbe auf, welche schnell an Intensität zunimmt. Alkohol schlägt daraus ein *gelbes* krystallinisches Pulver nieder, welches schweflige Säure und Ammoniak enthält, und durch Kali braun gefärbt wird, also $\ddot{Co}$ als Basis enthält. Seine Auflösung in kalter Chlorwasserstoffsäure giebt mit Ammoniak eine hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich die Verbindung in krystallinischen Körnern wieder absetzt. Ein Gehalt an Schwefelsäure verhinderte eine quantitative Untersuchung.

Setzt man zu einem neutralen Kobaltsalze schwefligsaures Natron, so entsteht ein rother Niederschlag, während die stark gefärbte Flüssigkeit von dem schwefligsauren Salze nicht eher eine neue Fällung erleidet, bis sie durch Abdampfen concentrirt worden ist. Aber auch dann bleibt sie noch intensiv roth, und entwickelt nun beim Erwärmen, ohne etwas abzusetzen, schweflige Säure.

Dieses Verhalten, ähnlich dem des Nickels, deutet darauf hin, dafs der Niederschlag eine basische Verbindung ist.

Allein auch hier ist eine genaue Untersuchung fast unmöglich, denn schon auf dem Filtrum verändert sich die Farbe der Substanz in braun. Zu der nachfolgenden annähernden Analyse wurde sie nach dem Aussüfsen sogleich im Wasserbade getrocknet.

Durch eine ähnliche Behandlungsweise, wie beim Nikkelsalze, fanden sich in 100 Theilen:

Kobaltoxyd	41,99
Schwefelsäure	13,28
Schweflige Säure	17,79
Wasser (Verlust)	26,94
	100.

Digitized by Google

Nun erfordern 13,28 Schwefelsäure 12,42 Kobaltoxyd, um $\dot{Co}\ddot{S}$ zu bilden, so dafs 29,57 von jenem gegen 17,79 schwefliger Säure übrig bleiben, in denen das Sauerstoffverhältnifs von 3 : 4 auf $\dot{Co}^3\ddot{S}^2$. hindeutet.

Ob der Niederschlag jedoch in der That diese Sättigungsstufe enthält, ist nicht auszumitteln, da die Annahme, die Schwefelsäure sey als *neutrales* Salz vorhanden, rein hypothetisch ist. Es scheint im Gegentheil aus dem Verhalten des trocknen Niederschlags zu Wasser hervorzugehen, dafs ein Theil des schwefelsauren Salzes gleichfalls basisch ist.

Verhalten der schwefligen Säure zu Kupferoxyd.

Wenn man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit Wasser anrührt, und schweflige Säure hindurchleitet, so löst es sich zu einer blaugrünen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Stehen oder Erwärmen ein *zinnoberrothes* Salz in Form eines krystallinischen Pulvers sich absetzt. War die Flüssigkeit sehr concentrirt, so fällt ein Theil desselben schon während des Durchleitens der schwefligen Säure nieder.

Schlägt man schwefligsaures Kali oder Natron, in Wasser aufgelöst, in der Hitze mit einem Kupferoxydsalze nieder, so erfolgt dieselbe Verbindung, von der sich eine gewisse Menge auch schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet, und dem gleichzeitig entstehenden schwefligsaurem Kupferoxydul-Alkali beigemengt. Auch durch längeres Auswaschen mit Wasser geht das letztere in jenes rothe Salz über.

Seit der Untersuchung dieses Salzes durch Chevreul hat man es als *schwefligsaures Kupferoxydul* betrachtet, dessen Bildung gleichzeitig mit der von schwefelsaurem Kupferoxyd erfolgt. Chevreul fand nämlich in diesem Salze:

Kupferoxydul	56,82
Schweflige Säure	32,18
Wasser	11,00
	100.

Digitized by Google

und demzufolge sollte es $\dot{C}u\ddot{S}+2\dot{H}$ seyn [1]). Aber zu diesem Resultat führt die Analyse keineswegs, denn in ihr verhalten sich die Sauerstoffmengen der drei Bestandtheile $=6{,}31 : 16{,}04 : 9{,}8$. Das Salz könnte also nicht einmal ein *neutrales* schwefligsaures Salz seyn. Merkwürdigerweise ist dieser Umstand bis jetzt ganz übersehen worden.

Muspratt hat vor Kurzem denselben Körper analysirt [2]), und ihm die Formel $\dot{C}u\ddot{S}+\dot{H}$ gegeben. Er giebt nämlich an, dafs 100 Th. enthalten:

Kupferoxydul	63,35
Schweflige Säure	28,51
Wasser	8,11
	99,97

Allein die mitgetheilten Details der Analysen stimmen hiermit nicht überein. 1,347 Grm. Salz sollen, mit kaustischem Kali gefällt, 0,476 Grm. *Kupferoxyd* gegeben haben. Unmöglich läfst sich aber Kupferoxyd aus diesem Salze fällen, und ferner macht diefs, wenn anders kein Druckfehler vorliegt, nur 35,34 Proc. Kupferoxyd, also bei weitem nicht die obige Menge von Oxydul.

A. Vogel betrachtet diese Verbindung, welche er unter anderen mittelst kohlensauren Kupferoxyds darstellte, als reines Kupferoxydul [3]), eine Ansicht, welche sich durch einen einfachen Versuch leicht widerlegen läfst.

Ich habe mich mit diesem interessanten Körper längere Zeit beschäftigt, und bin zu dem Resultate gelangt, dafs er ein *Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxyd ist.*

Er löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Verdünnen grün wird. Bei einer geringeren Menge Säure scheidet sich weifses Kupferchlorür ab. Die Auflösung giebt mit Kali einen braungelben Niederschlag; mit Ammoniak färbt sie sich hellblau.

Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung in Form

1) Vergl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, S. 395.

2) Liebig's Annalen, Bd. 50, S. 285.

3) Journ. für pract. Chemie, Bd. 30, S. 39.

Digitized by Google

von gelb durchscheinenden Prismen, welche den Beweis liefern, dafs die Substanz eine feste Verbindung, kein Gemenge mehrerer Körper ist.

Erhitzt man das Salz in einer kleinen Retorte, so verliert es bis 150° nur Spuren von hygroskopischem Wasser; erst in höherer Temperatur, etwa bei 200°, beginnt die Zersetzung; es gehen Wasser und schweflige Säure fort, das Salz färbt sich dunkler, und nach schwachem Glühen bleibt ein Rückstand, welcher wie Kupferoxydul aussieht. Er ist in Chlorwasserstoffsäure mit brauner Farbe auflöslich, welche beim Verdünnen in gelb übergeht; Ammoniak färbt diese Auflösung nur schwach blau; Barytsalze zeigen darin die Gegenwart von etwas Schwefelsäure an. Die Menge dieses Rückstandes betrug in zwei Versuchen 65,23 — 64,08 Proc. vom Salze, woraus sich, mit Rücksicht auf die später anzuführende Zusammensetzung, schon deutlich ergiebt, dafs er nicht reines Kupferoxydul seyn kann, sondern schwefelsaures Kupferoxyd enthalten mufs. Die Abwesenheit von Schwefelkupfer folgt aus dem Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure.

Glüht man das Salz in einem Strom Wasserstoffgas, so entweichen Wasser und schweflige Säure, und es bleibt metallisches Kupfer, dem nur Spuren von Schwefelkupfer und schwefelsaurem Salz anhängen. Die Menge des Kupfers ergab ein Versuch zu 49,09 Proc.

Dafs dieses Salz neben Kupferoxydul auch *Kupferoxyd* enthalten müsse, war schon durch sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure angedeutet worden. Die Gegenwart des Kupferoxyds läfst sich aber mit Bestimmtheit dadurch erkennen, dafs eine solche Auflösung, wenn sie bei Luftausschlufs mit metallischem Kupfer gekocht wird, eine beträchtliche Menge desselben auflöst. Erst dann zeigt die Flüssigkeit alle Eigenschaften des reinen Chlorürs, d. h. eine hellgelbe, und nicht dunkelbraune Färbung, welche beim Verdünnen verschwindet, nicht aber einer grünen Platz macht, und auf Ammoniakzusatz eine nur sehr schwache blaue Farbe, welche freilich an Intensität schnell zunimmt.

Die Analyse wurde nun auf die Art ausgeführt, dafs

Digitized by Google

zur Besimmung des Kupferoxyds die Menge des aufgelösten Kupfers durch Wägung des zurückgebliebenen ermittelt wurde, gerade so, wie es Fuchs bei der Bestimmung des Eisenoxyds auf diesem Wege angegeben hat. Da indessen eine Kupferoxydauflösung sich viel langsamer reducirt, als eine Eisenoxydauflösung, so darf man das Kochen nicht zu früh unterbrechen, sondern mufs es so lange fortsetzen, bis die Flüssigkeit schwach gelb erscheint. Aber in jedem Fall scheint immer eine kleine Menge Oxyd sich der Reduction zu entziehen, denn es löst sich stets etwas weniger Kupfer auf, als der Rechnung nach geschehen sollte, wiewohl die Methode, an und für sich betrachtet, durch den nie ganz zu vermeidenden oxydirenden Einfluſs der Luft einen kleinen Ueberschufs im entgegengesetzten Sinn geben mufs, wie dieſs sich auch immer bestätigt, wenn man sie als Eisenprobe benutzt.

Um dieſs direct nachzuweisen, löste ich 100 Th. reines frisch geglühtes Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, und kochte es eine halbe Stunde mit einer gewogenen Menge metallischen Kupfers. Durch Wägung des Unaufgelösten ergab sich, dafs nur 97,9 Th. Kupferoxyd angezeigt wurden, und dafs, bei der angewandten Menge beider Substanzen, sich 0,031 Kupfer zu wenig aufgelöst hatten.

Ein anderer Umstand, der die Analyse des schwefligsauren Kupfersalzes nach dieser Methode gleichfalls beeinträchtigt, besteht in der Bildung von ein wenig Schwefelkupfer, dessen Menge jedoch nicht so bedeutend ist, dafs es das Resultat sehr modificiren könnte. Denn während ich bisweilen eine kaum wägbare Spur beobachtete, betrug das Maximum in einem Versuche 0,02 Grm.

Um die Gesammtmenge des Kupfers und die schweflige Säure zu bestimmen, wurde das Salz in einem Porcellantiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter genau vermischt, und, aufserdem mit einer Schicht desselben überdeckt, geschmolzen. Dabei geht keine Spur schwefliger Säure verloren. Die geglühte Masse wurde mit Wasser ausgekocht, das Kupferoxyd abfiltrirt, und die Schwe-

Digitized by Google

felsäure aus der sauer gemachten Flüssigkeit durch Chlorbaryum gefällt.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. 1,527 Grm. des Salzes, in Königswasser aufgelöst, gaben durch Fällung mit Kali 0,939 Kupferoxyd.

II. 1,668 Grm., mit Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,976 Kupferoxyd und 2,129 schwefelsauren Baryt, =058577 schwefliger Säure.

III. 1,247 lieferten auf gleiche Art 0,782 Kupferoxyd und 1,589 schwefelsauren Baryt, =0,43719 schwefliger Säure.

IV. 1,021 gaben eben so 0,605 Kupferoxyd und 1,279 schwefelsauren Baryt =0,3519 schwefliger Säure.

V. 1,457, mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht, hatten 0,223 von letzterem aufgelöst, entsprechend 0,25156 Kupferoxyd.

VI. 3,147 lösten in gleicher Art 0,483 Kupfer auf, =0,60507 Kupferoxyd.

VII. 1,458 lieferten eine Auflösung von 0,226 Kupfer =0,28311 Kupferoxyd.

VIII. 1,787 lieferten eine Auflösung von 0,299 Kupfer, entsprechend 0,3746 Kupferoxyd.

100 Th. des Salzes gaben hiernach:

	I.	II.	III.	IV.
Kupferoxyd	61,49	58,51	62,71	59,25

Ferner enthalten sie:

	II. V.	III. VI.	IV. VII.	VIII.
Kupferoxyd	17,26	19,22	19,42	20,96
Schweflige Säure	35,12	35,06	34,47	

Das Mittel aus diesen Versuchen ist 60,49 Kupferoxyd, 19,21 Kupferoxyd und 34,88 schweflige Säure.

60,49 — 19,21 = 41,28 Kupferoxyd sind =37,11 Kupferoxydul, so dafs die Verbindung enthält:

Kupferoxydul	37,11
Kupferoxyd	19,21
Schweflige Säure	34,88
Verlust (Wasser)	8,80
	100.

Digitized by Google

Diese Zahlen, wiewohl sie nicht ganz genau seyn können, beweisen doch wohl hinreichend, dafs die Verbindung

$$\dot{Cu}\ddot{S} + \dot{Cu}\ddot{S} + 2\dot{H}$$

seyn mufs, denn in diesem Fall würde sie enthalten:

Kupferoxydul	36,92	$= \dot{Cu}$ 61,58 $= \dot{Cu}$ 55,37 $= Cu$ 49,16
Kupferoxyd	20,53	
Schweflige Säure	33,23	
Wasser	9,32	
	100.	

Die letzten, und also zuverlässigsten Bestimmungen kommen diesen Zahlen in der That näher als das Mittel, denn sie geben z. B. 20,96 Kupferoxyd, 34,47 schweflige Säure.

Andererseits wird die angenommene Formel auch durch den Reductionsversuch in Wasserstoffgas bestätigt, welcher, wie oben angeführt wurde, 49,09 Proc. Kupfer gegeben hatte, während die Rechnung 49,16 erfordert. Aber es ist leicht einzusehen, dafs ein derartiger Versuch unverhältnifsmäfsig genauer seyn mufs als alle übrigen.

Eine durch Kochen von schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefligsaurem Natron und Wasser bereitete Probe des Salzes wurde mit kaustischer Natronlauge digerirt, und das abgeschiedene Oxyd, welches von brauner Farbe war, ausgewaschen. 0,98 Grm. desselben verloren bei der Reduction in Wasserstoffgas 0,173 = 17,65 Proc. — Nun enthält $\dot{Cu}$ 20,17 Proc. und $\dot{Cu}$ 11,22 Proc. Sauerstoff; $\dot{Cu}\dot{Cu}$ müssen 14,42 Proc. liefern. Der Ueberschufs in dem Versuche rührt von partieller Oxydation und ein wenig Feuchtigkeit her.

Auch Chevreul's Analyse ist richtig, wiewohl ihm die Gegenwart des Kupferoxyds entging. Er fand 32,18 schweflige Säure und 56,82 Kupferoxydul, während unsere Formel 55,37 ergiebt.

Wenn man die Auflösung von Kupferoxydhydrat in wäfsriger schwefliger Säure mit starkem Alkohol vermischt, so erscheint ein *brauner* nicht krystallinischer Niederschlag.

Digitized by Google

Es ist aber unmöglich ihn rein zu erhalten, da sich gleichzeitig immer etwas schwefelsaures Kupferoxyd mit niederschlägt, und er selbst während des Trocknens durch Oxydation hie und da grünlich wird. Einige Analysen haben aber gezeigt, dafs er mit dem vorigen Salze identisch ist, und seine abweichende Farbe kann daher nur dem amorphen Zustande, in welchem er sich befindet, zugeschrieben werden.

Doppelsalze von schwefligsaurem Kupferoxydul mit schwefligsauren Alkalien.

Wenn man eine Kupferoxydauflösung mit schwefligsaurem Kali oder Natron in der Kälte vermischt, so entstehen bekanntlich gelbbraune Niederschläge, welche beim Kochen mit Wasser das rothe Doppelsalz hinterlassen, weshalb es wahrscheinlich ist, dafs sie dieses, und nicht blofs $\dot{C}u\ddot{S}$ enthalten.

Ich habe diese Salze einer näheren Analyse nicht unterwerfen können, weil sie sich beim Auswaschen in gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzen; mit der Lupe oder unter dem Mikroskop bemerkt man dann, abgesehen von der immer dunkler werdenden Farbe, dafs sie nicht homogen sind. Ja schon bei ihrer Fällung entsteht immer eine gewisse Quantität des rothen Doppelsalzes, welches sich dem Niederschlage, sobald er nicht schleunig abfiltrirt wird, beimengt, und von dem in allen Fällen ein Theil aus dem Filtrat herauskrystallisirt.

Wie leicht zersetzbar diese Verbindungen sind, ergiebt sich daraus, dafs der mittelst schwefligsauren Natrons erhaltene Niederschlag, nachdem er kalt ausgesüfst war, bei der Analyse nur 2,03 Proc. Natron gab.

Eine beständigere Verbindung erhält man, wenn man einen solchen Niederschlag noch feucht mit einer concentrirten Auflösung des schwefligsauren Alkalis digerirt. Er löst sich darin leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche bei hinreichender Menge des Alkalis sogar ohne Trübung gekocht werden kann.

Digitized by Google

Ich habe nur die Verbindung näher untersucht, welche mit schwefligsaurem Kali entsteht. Da ihre Auflösung an und für sich nicht gut krystallisirt und sich an der Luft schnell oxydirt, so wurde sie mit Alkohol vermischt, der eine concentrirte schwere Flüssigkeit absonderte, aus welcher im luftleeren Raum über Schwefelsäure ein Salz in undeutlichen Krystallen anschofs.

Sie sind an der Luft sehr veränderlich, und überziehen sich, sobald sie aus der Mutterlauge herausgenommen werden, mit einer grünen Schicht von schwefelsaurem Kupferoxyd. Einige Monate in einem verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, hatten sie sich durch die ganze Masse hindurch schwarz gefärbt, während schwefligsaures Natron stellenweise abgeschieden war, und gaben nun mit Wasser eine fast kupferfreie Auflösung. Im frischen unzersetzten Zustande hingegen sind sie *farblos* und lösen sich in Wasser nur unter Abscheidung einiger grünen Flocken auf.

Im Wasserbade anhaltend erhitzt, verloren 1,722 Grm. im Laufe mehrerer Stunden 0,113 oder 6,56 Proc. Dieser Verlust steigerte sich bei 170° auf 0,203 oder 11,8 Proc., aber bei etwa 180° tritt schon Entwicklung von schwefliger Säure ein, die die Bestimmung des Wassers auf diese Weise unthunlich macht.

2,771 Grm. wurden in Wasser aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Schwefelkupfer gab nach der Oxydation und Fällung durch Kali 0,252 Kupferoxyd. Aus der abgedampften Flüssigkeit erhielt man 2,164 schwefelsaures Kali = 1,170 Kali.

Hieraus folgt für 100 Theile:

			Berechnet.
Kupferoxydul	8,18	1 At.	8,09
Kali	42,22	8 -	42,82
Schweflige Säure		9 -	32,76
Wasser		16 -	16,33
			100.

Das Salz würde daher $\dot{C}u\ddot{S} + 8\dot{K}\ddot{S} + 16\dot{H}$ seyn, wenn es anders kein unverbundenes Kalisalz enthält. Das schwef-

Digitized by Google

ligsaure Kupferoxyd scheint bei der Darstellung dieser Verbindung in der Mutterlauge zurückzubleiben, gleichfalls mit $\dot{K}\ddot{S}$ in Verbindung; wenigstens enthält dieselbe, wie sich leicht nachweisen läfst, Kupferoxyd.

Schwefligsaures Eisenoxyd.

Die Auflösungen neutraler Eisenoxydsalze werden durch Zusatz von schwefligsaurem Alkali blutroth gefärbt. Erhitzt man das Ganze, so entwickelt sich schweflige Säure und es schlägt sich ein brauner Körper nieder, welcher schweflige Säure, aber keine Schwefelsäure enthält. Das schwach gefärbte Filtrat enthält Eisenoxydul.

Nach der Untersuchung von Koene ist jenes braune Salz $\ddot{F}e\ddot{S}+7\dot{H}$.

Verhalten der schwefligen Säure zu Quecksilberoxyd.

Allgemein nimmt man an, dafs durch gegenseitige Einwirkung beider Körper neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul entsteht, und dafs ein schwefligsaures Salz des Quecksilbers nicht existire.

Ich übergofs frisch gefälltes, gut ausgesüfstes Quecksilberoxydhydrat mit Wasser, und leitete schweflige Säure hinein. Allmälig verwandelte sich das gelbe Pulver in ein weifses, und als diefs erfolgt war, wurde mit dem ferneren Durchleiten der Säure aufgehört, so dafs also kein Ueberschufs davon vorhanden war.

Die von dem Salze abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Quecksilberoxydul und Schwefelsäure, aber keine schweflige Säure; beim Stehen setzte sie nur eine ganz geringe Menge eines grauen Pulvers ab. Das Salz selbst fing beim Aussüfsen bald an gelblich zu werden; es ist in Salpetersäure in der Wärme *leicht* auflöslich, wobei sich salpetrige Säure entwickelt; mit Chlorwasserstoffsäure bildet es Quecksilberchlorür unter Entwicklung *von schwefliger Säure*; mit Kali digerirt, und von dem schwarzen Oxydul abfiltrirt, liefert es eine Flüssigkeit, welche nur schwefligsaures, aber kein schwefelsaures Kali enthält.

Digitized by Google

Es ist also *schwefligsaures Quecksilberoxydul*, welches sich neben dem schwefelsauren Salze bildet, und bei oberflächlicher Prüfung leicht für dieses gehalten werden kann.

Beim Trocknen wird es graubraun, riecht nach schwefliger Säure und oxydirt sich schnell zu schwefelsaurem Salz, indem Quecksilber frei wird. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, wird es weifs, schmilzt zu einer braunrothen Flüssigkeit, entwickelt viel schweflige Säure, und giebt ein Sublimat, welches theils aus metallischem Quecksilber, theils aus schwefelsaurem Quecksilberoxydul besteht. Mit Wasser gekocht, zerlegt es sich sehr schnell; metallisches Quecksilber wird abgeschieden, und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure.

Da dieſs Salz sich ohne Zersetzung nicht gut trocknen läfst, so geschah die Untersuchung mit dem noch feuchten möglichst gut ausgewaschenen Präparate. Es wurde mit Kalilauge digerirt, das abgeschiedene Oxydul mit Chlorwasserstoffsäure und Zinnchlorür reducirt. Das Quecksilber betrug 4,723. Die alkalische Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft (wobei sich schwarzes Quecksilberoxydul abschied, ein Beweis, dafs dasselbe in Kali nicht unauflöslich ist), und der Rest mit Salpetersäure oxydirt. Nach dem Auflösen gab die Flüssigkeit 3,76 schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,0345 schwefliger Säure, während aus dem vom Baryt befreiten Filtrat noch 0,118 Schwefelquecksilber =0,101645 Quecksilber erhalten wurden.

Das Salz enthält folglich:

Quecksilberoxydul	5,0173
Schweflige Säure	1,0345

oder in 100 Theilen:

		Sauerstoff.
Quecksilberoxydul	82,9	3,18
Schweflige Säure	17,1	8,52
	100.	

Bei einem früheren Versuche mit einem anderen Präparate, wobei das Quecksilber ganz und gar als Schwefelmetall bestimmt wurde, die kleine Menge des im Kali auf-

Digitized by Google

gelösten Oxyduls dagegen vernachlässigt war, hatten sich 81,36 Quecksilberoxydul: 18,64 schwefliger Säure ergeben.

Beide Analysen führen merkwürdigerweise nicht auf eine neutrale Verbindung, welche fast 87 Proc. Basis enthalten müfste, sondern auf:

		$\dot{Hg}^2\ddot{S}^3$ oder $\dot{Hg}^3\ddot{S}^4$.
Quecksilberoxydul	81,21 [1])	82,94
Schweflige Säure	18,79	17,06
	100.	100.

A. Vogel, welcher zuletzt die Wirkung der schwefligen Säure auf Quecksilberoxyd untersucht hat [2]), beobachtete, dafs das weifse Pulver, in welches das Oxyd sich verwandelt, gröfstentheils basisch schwefelsaures Quecksilberoxydul war. Bei diesen Versuchen hatte offenbar ein Ueberschufs der Säure gewirkt, weil das Quecksilberoxyd in eine concentrirte wäfsrige Auflösung derselben gebracht wurde. Hätte dieser Chemiker den Versuch auf die von mir beschriebene Art angestellt, so würde ihm die Existenz des schwefligsauren Queksilberoxyduls sicher nicht entgangen seyn.

Die grofse Leichtigkeit, mit welcher sich fast alle schwefligsauren Salze oxydiren, erschwert ihre Untersuchung ungemein, und man erhält bei der Analyse, so einfach dieselbe auch seyn mag, trotz aller Mühe kein ganz genaues Resultat. Dieser Umstand kann indessen nicht die zahlreichen Differenzen erklären, welche sich zwischen meinen Beobachtungen und denen von Musspratt finden, welcher Letztere, wie z. B. seine Angaben über das Kupfersalz, und seine Versuche über die Erhitzungsproducte dieser Verbindungen darthun, den Gegenstand nicht mit der gehörigen Gründlichkeit behandelt zu haben scheint. Ich habe nach dem Erscheinen seines Aufsatzes diejenigen meiner Versuche, die fast ein Jahr früher beendigt waren, und

1) Das Atomgewicht des Quecksilbers ist hier immer =1250,6 gesetzt.

2) Journ. für pract. Chemie, Bd. 29, S. 273.

Digitized by Google

Abweichungen von den seinigen zeigten, wiederholt vorgenommen, bin jedoch ohne Ausnahme wieder zu demselben Resultat gelangt.

XVII. *Ueber die Natur der Hefe; von Dr. F. W. Lüdersdorff in Berlin.*

Der fortdauernde Streit über die Wirkungsweise der Hefe auf den Zucker führt nothwendig immer auf die noch unerledigte Frage zurück: was ist die Natur der Hefe? Und bevor diese Frage nicht entschieden beantwortet ist, wird man keine Erklärung finden, in welcher Art die Zersetzung des Zuckers von der Hefe bewirkt wird. Denn so lange man einerseits die Hefe noch als eine in Zersetzung begriffene organische Substanz betrachtet, welche in Folge der Umlegung ihrer eigenen Grundstoffe eine neue Gruppirung der Zuckerelemente veranlafst; andererseits aber die Hefe als einen organisirten Körper ansieht, durch dessen Eingriffe in die Zusammensetzung des Zuckers dieser letztere in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, hat jede versuchte Erklärung nicht nur mit den eigenen Schwierigkeiten zu kämpfen, welche sowohl die eine wie die andere jener Ansichten reichlich darbietet, sondern auch noch die Gegenbeweise der anderen Ansicht zu überwinden. Und daher wird nicht eher Aussicht zu einer genügenden Erklärung der Art und Weise der Wirkung der Hefe vorhanden seyn, bevor nicht jeder Zweifel über ihre wahre Natur beseitigt ist.

Das Mikroskop, ein sonst so competenter Richter in diesen Dingen, läfst uns hier im Stich. Denn wenn uns dasselbe auch die Hefe als länglichrunde, durchsichtige Kügelchen zeigt, die zwar den Anschein organisirter Körper haben, so zeigt es uns doch weder Bewegung, noch Organe, noch irgend eine Entwicklung derselben. Man hat zwar in dem

Digitized by Google

dem schnurartigen Verbinden und Verästeln der Hefekügelchen eine Vermehrung der Masse, ein Wachsen erkennen wollen, und ich habe hierin jedoch nie etwas anderes finden können, als ein rein mechanisches Aneinanderreihen der in der bewegten Flüssigkeit schwimmenden einzelnen Kügelchen, ein Aneinanderreihen, welches unter gleichen Umständen bei kleinen, absolut unorganischen Körpern in derselben Weise stattfindet. Ich betrachte daher jedes einzelne Hefekügelchen als ein für sich abgeschlossenes Individuum.

Wenn aber von den Aufschlüssen, welche das Mikroskop giebt, nichts weiter übrig bleibt, als die äufsere Form der Hefekörperchen, eine Form, die aufserdem wohl noch auf andere Weise, als durch die gestaltende Lebenskraft zu erklären wäre; und wenn die energische Zersetzung des Zuckers durch die Hefe weder mit unseren bisherigen Erfahrungen über Assimilation übereinstimmt, noch als Contactwirkung, — welche in der Ausübung von Seiten eines lebenden Körpers sich von Assimilation nicht trennen läfst, — erklärlich ist, so ist auch die andere Ansicht von der Natur der Hefe als ein in Zersetzung begriffener, nur organischer Körper, noch keineswegs entkräftet. Ja sie gewinnt sogar, wenn wir von der äufseren Form der Hefekörper als Argument für die organische Natur derselben absehen, durch die in Folge hinreichender Analoga leichtere Erklärung ihrer Zersetzung des Zuckers, das Uebergewicht.

Jedenfalls bedarf es also noch ferner des Sammelns von Materialien, um die Streitfrage unzweifelhaft zu entscheiden, und deshalb erlaube ich mir auf einen Versuch hinzuweisen, den ich in dieser Beziehung angestellt, und dessen Resultat mindestens das Material zu einer definitiven Entscheidung vermehren dürfte.

Betrachtet man nämlich die Hefe als einen organisirten Körper, und betrachtet man in Folge dessen, wie man nicht anders kann, die Wirkung derselben auf den Zucker, als einen von Organen ausgehenden Eingriff in die Zusammen-

Digitized by Google

setzung des letzteren, so mufs diese Wirkung aufhören, sobald die vorausgesetzten Organe unfähig gemacht werden, ihre Functionen auszuüben, d. h. sobald sie zerstört werden.

Dasselbe mufs der Fall seyn, wenn die Wirkung vom Contact, und zwar, so unklar ein solcher Begriff auch ist, von einem lebendigen Contact ausgehen soll.

Betrachtet man dagegen die Hefe als einen nur organischen, in Zersetzung begriffenen Körper, der entweder durch seine eigene Zersetzung, oder blofs durch todten Contact die neue Gruppirung der Elemente des Zuckers bewirkt, so kann eine Zertrümmerung eines solchen Körpers, indem sie weder seine eigene Zersetzung noch seinen Contact verhindern kann, auch seine Wirkung auf den Zucker nicht beeinträchtigen.

Von diesen Grundsätzen ausgehend, versuchte ich es, die Hefekügelchen mechanisch zu zerstören, um hierauf ihre Wirkung auf den Zucker zu prüfen. Je nachdem hierbei die Wirkung der Hefe wie früher eintreten oder aber ausbleiben würde, würde sich dieselbe entweder als eine nur organische Substanz, oder aber als ein wirklich organisirter Körper geltend machen.

Um diesen Versuch auszuführen, zerrieb ich eine kleine Quantität nasser Hefe auf einer mattgeschliffenen Glasplatte, vermittelst eines gläsernen Läufers, und zwar so lange, bis unter dem Mikroskop kein unzerstörtes Hefekügelchen mehr zu entdecken war. Die Operation ist der Kleinheit der Hefekügelchen wegen ziemlich zeitraubend, weshalb man den Versuch dann auch höchstens mit einem Gramm Hefe anstellen darf.

Als Gegenversuch breitete ich eine gleiche Quantität derselben Hefe auf einer eben so grofsen Glasplatte dünn aus, und befeuchtete diese sowohl, wie die dem Zerreiben unterworfene Hefe, von Zeit zu Zeit mit destillirtem Wasser, um beide vor dem Austrocknen während der eine Stunde dauernden Operation zu schützen.

Nachdem endlich alle Hefekügelchen zerstört waren, wurde sowohl die zerriebene Hefemasse, wie die, welche

Digitized by Google

blofs in dünner Lage der Luft ausgesetzt gewesen war, jede für sich, gesammelt, die letztere aber, da sich unter der zerriebenen eine geringe Menge abgeriebenen Glases befinden mufste, gleichfalls mit einer kleinen Quantität äufserst fein geriebenen Glases versetzt, um auf beiden Seiten die etwaige Mit- oder Gegenwirkung möglichst gleicher Umstände herbeizuführen.

Zwei gleiche Quantitäten Traubenzucker, jede in 10 Theilen destillirtem Wasser gelöst, wurden jetzt, die eine mit der zerriebenen, die andere mit der unzerstörten Hefe gemischt, und beide im Wasserbade einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt.

Die mit unzertrümmerter Hefe gemischte Flüssigkeit fing nach Verlauf einer halben Stunde an zu gähren, und ihre Gährung schritt, unter Steigerung der Intensität, normälmäfsig fort, bis nach Verlauf zweier Tage sämmtlicher Zucker zersetzt war.

Die zerriebene Hefe entwickelte in ihrer Flüssigkeit während dieser Zeit auch nicht ein einziges Gasbläschen.

XVIII. *Zur Geschichte des Selens; von N. W. Fischer.*

Zu den ausgezeichneten Eigenschaften dieses höchst interessanten Stoffs gehört vorzüglich das Verhalten bei der Oxydation zu Selen- und seleniger Säure, so wie umgekehrt die Desoxydation und Reduction desselben aus diesen Säuren. Dadurch unterscheidet es sich auch vom Schwefel, mit dem es so viel Uebereinstimmendes zeigt, indem die beiden Säuren dieses Stoffes, welche im Uebrigen so ähnlich und isomorph den Säuren des Selens sind, nämlich die schweflige und Schwefelsäure, ganz verschieden in Beziehung der Darstellung und Zersetzung sich verhalten. So kann die Schwefelsäure durch Einwirkung der Salpetersäure

Digitized by Google

auf Schwefel und noch leichter auf schweflige Säure gebildet werden, besonders unter Mitwirkung von Salzsäure. Das Selen hingegen wird unter diesen Umständen nur zu seleniger Säure oxydirt. Die Schwefelsäure hat einen Siedpunkt von 326°, bei dem sie unverändert destillirt; die Selensäure wird schon bei 280° in Sauerstoff und selenige Säure zersetzt. Salzsäure, welche auf Schwefelsäure ohne alle Wirkung ist, desoxydirt die Selensäure zu seleniger Säure. Eben so wird die selenige Säure, aufser durch schweflige Säure etc., durch viele Metalle reducirt, welche auf schweflige Säure entweder ohne alle Wirkung sind, oder es geht, wenn sie sich auf Kosten eines Theils dieser Säure oxydiren, der andere Theil mit dem ausgeschiedenen Schwefel eine Verbindung zu unterschwefliger Säure ein, und die Wirkung besteht darin, dafs sich ein unterschwefligsaures Salz bildet, wie dieses namentlich beim Zink der Fall ist.

Folgende Abweichung dieser Angaben, welche ich bei einer neulichen Darstellung der selenigen Säure fand, glaube ich als nicht ganz uninteressant mittheilen zu dürfen. Ich hatte dazu Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, die zugleich etwas salpetrige Säure enthielt, angewandt. Die als schönes gelbes Gas sich entwickelnde selenige Säure hatte sich genau, wie es Berzelius angiebt, in langen nadelförmigen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen in dem oberen Theil der Retorte condensirt, aber aus der Retorte genommen und der Luft ausgesetzt, wurden diese Krystalle *bald feucht* und *zerflossen* nach einiger Zeit gänzlich. Als Grund dieses so sehr abweichenden Verhaltens erkannte ich bald die Gegenwart von *Selensäure*, indem diese Krystalle, mit Salzsäure erhitzt, Chlor entwickelten, und mit einer Auflösung von Chlorbarium und freier Salzsäure einen Niederschlag bildeten, welcher erst beim Kochen, ebenfalls unter Entwicklung von Chlor, sich auflöste. Anfangs glaubte ich diesen Gehalt an Selensäure dadurch erklären zu können, dafs die geringe Menge, welche durch die concentrirte Salpetersäure — freilich wider die bisherige Annahme — gebildet wurde, bei der Sublimation der seleni-

Digitized by Google

gen Säure, ungeachtet der hohen Temperatur, mit fortgerissen worden sey, und hoffte, durch nochmaliges Auflösen der krystallisirten Säure in Wasser, Verdampfen dieser, Auflösen, und rasches und starkes Erhitzen des trocknen Rückstands, den Antheil an Selensäure zu zersetzen und reine selenige Säure sublimirt zu erhalten. Das war aber nicht der Fall. Nach wiederholtem Auflösen und Sublimiren zeigten die Krystalle das obige Verhalten, d. h. einen Gehalt an Selensäure. Da das angewandte Selen aus der Fabrik von Batka in Prag etwas Schwefel, so wie eine geringe Menge Kupfer enthält, so glaubte ich den Grund der unzersetzt mit der selenigen Säure übergehenden Selensäure davon ableiten zu können, dafs es die hier zugleich gebildete Schwefelsäure eigentlich sey, welche die Selensäure mit sich fortreifst — obgleich es noch weniger zu erklären ist, warum die Selensäure bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt, unzersetzt bleibt. — Ich wandte daher reines Selen, welches sich aus der Auflösung des unreinen in Kalilösung an der Luft abscheidet, zur Darstellung der selenigen Säure an; aber auch diese enthielt Selensäure, indem die grofsen nadelförmigen Krystalle, unmittelbar aus der Retorte genommen, ganz trocken waren, in kurzer Zeit an der Luft nafs wurden, und das angegebene Verhalten zu Salzsäure und Barytauflösung zeigten. Ich glaube diesem nach zur Erklärung dieser Erscheinung als wahrscheinlich annehmen zu dürfen, dafs die Selensäure, in einem bestimmten Verhältnifs mit seleniger verbunden, bei einer noch höheren Temperatur, als bei welcher sie isolirt die Zersetzung erleidet, unzersetzt sublimirt wird. Ueber die Richtigkeit dieser Annahme, und ob diese Verbindung eine eigenthümliche Säure, analog der Unterschwefelsäure, oder eine Doppelsäure, wie die Verbindung der Schwefel- mit der schwefligen Säure oder der Salpeter- mit der salpetrigen Säure sey, wird erst bei fortgesetzten Versuchen entschieden werden können. Dieser Annahme zufolge wäre die unter den angegebenen Umständen erhaltene krystallisirte Säure gröfstentheils zwar sele-

Digitized by Google

nige Säure, die jedoch mehr oder weniger von dieser Verbindung der selenigen mit der Selensäure enthält, von welcher sie auch leicht getrennt werden kann, wenn sie auf Filtrirpapier gelegt und so lange mit frischem gepreſst wird, bis es trocken bleibt.

Für eine solche Verbindung scheint auch folgende Beobachtung zu sprechen, die ich vor mehreren Jahren gemacht, und sowohl H. Rose als Redtenbacher in Prag damals mitgetheilt habe. Wird reine selenige Säure im Wasser gelöst und die Auflösung bei 60° bis 100° oder bei einer noch höheren Temperatur verdampft, so erscheint der trockne Rückstand röthlich gefärbt, und scheidet im Wiederauflösen mehr oder weniger Selen aus. Und dieses ist immer der Fall, so oft auch die Säure von Neuem aufgelöst, die Auflösung durchfiltrirt und von Neuem zum trocknen Rückstand verdampft wird. Hat dieses mehrmals stattgefunden, so wird die trockne Säure an der Luft feucht und zerfliefst nach einiger Zeit; kurz die Säure enthält Selensäure, welche sich auf Kosten eines Theils seleniger Säure, und folglich unter Ausscheidung von Selen gebildet hat. Da nun diese veränderte selenige Säure bei einer Temperatur von 20° bis 30° noch ganz trocken ist, und erst bei niedriger, gewöhnlicher Temperatur zerfliefst, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs hier kein blofses Gemenge, sondern eine chemische Verbindung der beiden Säuren vorhanden ist.

Eine ähnliche Verbindung, wie die Selensäure, bildet auch die Schwefelsäure mit der selenigen, wie aus Folgendem hervorgeht. Als ich zur Darstellung der selenigen Säure auf schwefelhaltiges Selen concentrirte Salpetersäure einwirken liefs, und die nach Verdampfen der Flüssigkeit erhaltene weifse Masse zur Sublimation der selenigen Säure stark erhitzte, floſs eine ölige Flüssigkeit von der Wölbung der Retorte in Streifen nach dem Boden derselben, welche, nachdem alle selenige Säure sublimirt war, beim Erkalten der Retorte zu einer weifsen, festen, unkrystallisirten Masse erstarrte, und, an die Luft gebracht, schnell zerfloſs, und als eine Verbindung von Schwefel- und seleniger Säure sich verhielt.

Digitized by Google

Weit merkwürdiger, wie dieses Verhalten bei der Oxydation, ist das bei der Reduction dieses Stoffes aus der selenigen Säure. Nach meinen Beobachtungen im J. 1827 wird diese, nicht nur wie bereits Berzelius angegeben, durch Zink und Eisen, sondern durch alle Metalle, welche das Silber reduciren, ja selbst durch dieses Metall bewirkt [1]) (diese Annal. Bd. 10, S. 153). Aber der Grund dieser Reduction kann unmöglich derselbe seyn, auf dem die Wiederherstellung der Metalle aus ihren Auflösungen durch andere Metalle beruht, dafs nämlich die letzteren oxydirbarer oder mehr positiv elektrisch als das aufgelöste sind, da zwischen Selen und den angegebenen Metallen das Umgekehrte stattfindet; sondern die Wiederherstellung des Selens aus der selenigen Säure beruht auf der doppelten Verwandtschaft, welche die Metalle einerseits zum Selen und andererseits im oxydirten Zustand zu der selenigen Säure haben. Es werden daher hier zwei Producte gebildet, ein Selenmetall und ein selenigsaures Salz, welche auch in einem bestimmten Verhältnifs zu einander stehen, so dafs niemals alle selenige Säure reducirt wird. Diesem nach wirken auch diejenigen Metalle am stärksten, und selbst auf eine sehr verdünnte Auflösung der selenigen Säure ein, welche eine starke Anziehung zum Selen haben, wie dieses beim Silber und nach neueren Versuchen in noch höherem Grade beim Kupfer der Fall ist. Weit langsamer und weniger empfindlich wirken Blei, Wismuth und Antimon ein. Wenn beim Zink und Eisen das Selen allein abgeschieden werden sollte, so müfste angenommen werden, dafs bei diesen Metallen nur die reine (praedisponirende) Verwandtschaft der Oxyde zu der Säure thätig sey, nach welcher sie sich auf Kosten eines Theils der selenigen Säure oxydiren. Doch hat Berzelius in dem durch Eisen reducirten Selen etwas Seleneisen gefunden, und dieses dürfte wohl auch in dem durch Zink dargestellten der Fall seyn. Die Gegenwart einer anderen Säure begünstigt die Reduction, theils dadurch, dafs sie

1) Vielleicht ist dieses mit ein Grund, weshalb Berzelius das Selen — einen idioelektrischen Stoff — nach wie vor zu den Metallen zählt.

Digitized by Google

das gebildete selenigsaure Salz, welches unlöslich ist, auflöst, theils dafs sie eine stärkere Anziehung zu dem gebildeten Oxyd, als die selenige Säure besitzt, und sich folglich damit verbindet. In diesem letzteren Falle kann daher *alle* selenige Säure reducirt werden. Dafs diese begünstigende Wirkung von der Natur, sowohl der fremden Säure, als des reducirenden Metalls, abhängen wird, versteht sich von selbst.

Ueberraschend ist die Wirkung, welche diese Metalle auf die grüne Auflösung des Selens in Schwefelsäure ausüben, indem sie sich fast augenblicklich mit dem gebildeten Selenmetall überziehen, wie dieses besonders mit dem Silber und Kupfer der Fall ist. Ein Kupferdraht in diese Auflösung gestellt, bildet in kurzer Zeit eine so dicke Rinde von Selenkupfer und selenigsaurem Kupferoxyd, dafs sie von dem ungelöst gebliebenen Kupferdraht als Röhrchen abgezogen werden kann.

Auch diejenigen Metalle, welche die selenige Säure nicht reduciren, wie Gold, Platin und Palladium [1]), zeigen eine starke Anziehung zum Selen. Wird daher auf diese Metalle ein Tropfen von der grünen Auflösung des Selens in Schwefelsäure gebracht und der Luft ausgesetzt, so haftet das durch die Anziehung der Feuchtigkeit der Luft sich allmälig abscheidende Selen so fest an diesen Metallen, dafs es nicht weggewischt werden kann.

Breslau, den 10. Febr. 1846.

1) Das Palladium wirkt noch schwach reducirend auf selenige Säure bei erhöhter Temperatur ein.

Digitized by Google

XIX. *Der Wasserbadtrichter;* *von P. Plantamour.*

(Briefliche Mittheilung.)

Genf, den 28. Januar 1846.

— Ich nehme mir die Freiheit Ihnen eine kleine Mittheilung zu machen, welche Ihnen, hoffe ich, nicht unangenehm seyn wird. Ich habe letzthin einen kleinen Apparat erdacht, der mir sehr vortheilhaft zu seyn scheint, und zu chemischen sowohl als pharmaceutischen Operationen von grofsem Nutzen seyn kann. Es würde mir angenehm seyn, wenn er Ihre schon reiche Apparat-Sammlung um ein Individuum vermehren würde. — Der Zweck dieses Apparates ist, kochendheifse, gesättigte Auflösungen zu filtriren, ohne dafs das Salz oder die Säure, die in Auflösung sind, während der Filtration *in dem Filtrum herauskrystallisiren;* um einen Umstand, der bis jetzt sehr oft von grofsem Nachtheil gewesen ist, vorzubeugen. Mein *Wasserbadtrichter* ist für diesen Behuf eben so zweckmäfsig, als er einfach ist. Er besteht aus Folgendem (s. Taf. II, Fig. 2):

abc ist ein gewöhnlicher Glastrichter, welcher mit einem Blechtrichter *dgkfnmh* umgeben ist, und mit demselben ungefähr parallel läuft, und so grofs ist, dafs der innere Zwischenraum zwischen dem Glase und dem Glastrichter ungefähr einen halben Zoll beträgt; *ke* ist ein blechernes Rohr, welches 6 bis 9 Linien Durchmesser hat, und bei *k* an dem Blechtrichter angelöthet ist und eine dem Trichter angemessene Länge haben mufs; *dohr* ist eine Blechscheibe, die an dem Rande *doh* des äufseren Trichters angelöthet ist, dessen innere Oeffnung bei *r* so weit ist, dafs der Glastrichter bis auf 2 Linien hineingelassen werden kann, und welche bei *x* eine runde Oeffnung hat, um sowohl den Apparat mit Wasser zu versehen, als späterhin den Dämpfen Ausgang zu gestatten; endlich ist *p* ein guter Kork, der wasserdicht schliefst, welches sehr

Digitized by Google

leicht zu erhalten ist, da er von selbst in dem kochenden Wasser aufschwillt. Wenn der Apparat mit Wasser gefüllt ist, stellt man unter *e* eine Spirituslampe, welche nur sehr klein zu seyn braucht, um die geringe Menge Wasser im Kochen zu erhalten. Aufserdem will ich noch bemerken, dafs es gut ist, dafs die Entfernung von *c* und *e* kleiner sey, als der Durchmesser *dh*, damit der Wasserbadtrichter durch den Ring des Stativs gebracht werden könne, und der Trichter doch bei *gm* ungefähr auf demselben ruhe; gleichfalls ist es zweckmäfsig das Rohr *ke* länger zu machen, als ich es auf der Figur des Platzes wegen gezeichnet habe; es ist gut, es so lang zu machen, dafs es ungefähr einen Zoll tiefer geht als die Spitze des Glastrichters; diefs hängt jedoch von der Gröfse des Trichters ab. Die Spitze des Glastrichters selbst darf nicht mehr als höchstens 10 bis 12 Linien unterhalb des Korkes hervorragen; denn bei Substanzen, die leicht gestehen oder herauskrystallisiren, würde sie leicht verstopft werden.

Mit diesem Apparat läfst sich eine kochendheifs gesättigte Auflösung von Zimmtsäure sehr leicht filtriren, ohne dafs sie im Filtrum Krystalle absetzt; eine warme concentrirte Auflösung von Talgsäure in Weingeist geht wie eine Salmiaklösung durch's Filtrum, ja ich habe sogar geschmolzene Talgsäure ganz leicht filtrirt; sie ging schneller als tropfenweise, farblos und flüssig wie Wasser durch's Papier etc. etc.

Dieser Wasserbadtrichter ist schon in alle hiesigen Apotheken- und Materialienhändler-Laboratorien mit Erfolg eingeführt.

Digitized by Google

XX. *Loxoklas (Felsites Loxoclasius), ein neues Glied des Felsit-Genus; von A. Breithaupt.*

Durch Hrn. Shepard erhielt ich vor längerer Zeit eine Sendung nordamerikanischer Mineralien, und darunter mehrere Felsite, um deren Bestimmung ich ersucht wurde. In dieser Sendung war auch ein Körper begriffen, den ich auf den ersten Blick für einen sogenannten gemeinen Feldspath, für Pegmatolith ansprach, der jedoch eine neue und in mehrfacher Beziehung besonders merkwürdige Specie ist. Da dieselbe dem Oligoklas nahe verwandt ist, so habe ich in der folgenden Charakteristik auf den Unterschied von diesem besonders hingewiesen.

Mittel zwischen Glas- und Fettglanz, auf der vollkommensten Spaltungsfläche Perlmutterglanz.

Orthoklastisch. Primärform: Hemidomatisches Prisma, $+P\bar{\infty}(P)=63°\,38'$ gegen die Hauptaxe; $-P\bar{\infty}(x)=65°\,37'$ gegen die Hauptaxe; P auf $y=3x=99°\,45'$; P auf $T=112°\,30'$; P auf $l=112°\,50'$; P auf $M=90°\,0'$ (Oligoklas P auf $M=86°\,45'$); M auf $T=120°\,15'$; M auf $l=119°\,25'$; T auf $l=120°\,20'$. Spaltbar, hemidomatisch, vollkommen; brachydiagonal, sehr deutlich; makrodiagonal, undeutlich auch dem Deutlichen genähert; hemiprismatisch, in Spuren. Bruch, uneben bis muschlig und splittrig.

Härte $=7\frac{1}{2}$ bis $7\frac{3}{4}$. (Oligoklas $7\frac{3}{4}$ bis $8\frac{1}{2}$.)

Specifisches Gewicht $=2{,}609$ bis $2{,}620$. (Oligoklas $2{,}644$ bis $2{,}662$.)

Physiographie. Von Farbe gelblichgrau, einerseits bis gelblichweifs, andererseits bis erbsengelb. In Wien sah ich eine grofse schöne Druse, die, wenn ich nicht irre, bläulichgrau war, von Lawrence in New-York. Durchscheinend in dünnen Blättchen bis durchsichtig. Die obigen Messungen konnten nur mit Annäherung Abends mit dem Lichtbilde gemacht werden; Spaltungsgestalten aus den Richtungen P und M

Digitized by Google

erhalten, geben die rechtwinklige Messung genau. Die Berechnung für *P* ergiebt sich aus den Messungen, mit Zuziehung von *PT* und *MT*, zu 63° 42′, von *Pl* und *Ml* zu 63° 33′; oben ist das Mittel angegeben. Die Krystalle zeigen die fast nur rauhen Flächen der Gestalten *P*, *y*, *M*, *T*; *l*, *z*, *f*, *v* und *w*, mit kurzsäulenförmigem Habitus, *P* und *M* vorherrschend. Eine regelmäfsige Verwachsung von Individuen habe ich nicht beobachtet. Auszeichnend für den *Loxoklas* ist die makrodiagonale Spaltbarkeit, wenn sie auch nicht immer deutlich erscheint. Darnach habe ich die Benennung gewählt, von λοξος, in die Quere, und κλαω, ich spalte, also *querspaltend*. Vier Wägungen gaben mir die Gränzen von 2,611 bis 2,618, ein Gewicht, welches alle übrigen orthoklastischen Felsite sehr übersteigt. Er scheint der Verwitterung etwas unterworfen zu seyn.

Chemische Beschaffenheit. Hr. Prof. Plattner fand, nach zwei Analysen, *a* durch Hydrofluorsäure und *b* durch kohlensaures Natron aufgeschlossen, und *c* im Mittel aus beiden Analysen folgende Mischung:

	a.	*b.*	*c.*
Kieselsäure	—	63,50	63,50
Thonerde	20,48	20,10	20,29
Eisenoxyd	0,65	0,70	0,67
Kali	3,03	—	3,03
Natron	8,76	—	8,76
Kalkerde	3,40	3,04	3,22
Magnesia	Spur	Spur	Spur
Wasser und Fluorkiesel	—	1,23	1,23

woraus die allgemeine Formel $\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i^2$ hervorgeht, wie beim Oligoklas. Der Loxoklas ist mithin ein sehr merkwürdiges Beispiel der *Dimorphie*, da der Oligoklas plagioklastisch ist, beide aber in ein und dasselbe Genus gerechnet werden müssen. Vor dem Löthrohre schmilzt der Loxoklas schwer (die Schmelzbarkeit steht zwischen der des Adulars und Labradors), und giebt in der äufseren Flamme die intensive Natron-Reaction; der Oligoklas schmilzt bekanntlich ziemlich leicht. Im Kolben bis zum Glühen er-

Digitized by Google

hitzt, giebt er wenig Wasser und Fluorkiesel aus. In erhitzter Hydrochlorsäure wird er sehr unvollständig zersetzt.

Vorkommen. Der Loxoklas kommt mit eumetrischem Pyroxen, Graphit und Kalkspath zusammen vor, sitzt auf den beiden ersten auf, und wird von letzterem überlagert. Hr. Shepard gab mir den Fundort an: Hammond im Staate New-York.

Anmerkung, Es giebt mehrere Felsite, an denen sich *P* und *M* genau rechtwinklig schneiden, welche mithin orthoklastisch sind, und dennoch unsymmetrische Prismen haben, wie ich in dem dritten Bande meines vollständigen Handbuchs der Mineralogie, dessen Erscheinung mit Schluss dieses Jahres erfolgt, nachgewiesen.

XXI. *Ueber einen merkwürdigen Felsit von Marienberg; von A. Breithaupt.*

Dieser Felsit kommt auf im Gneise aufsetzenden Zinnerzgängen am Martersberge und am Wilsberge bei Marienberg in Sachsen vor, begleitet von Quarz, welcher älter, und von Zinnerz, welches jünger gebildet erscheint. Man hatte ihn lange Zeit für Braunspath gehalten; denn er ist fleischroth, in Krystallen bis röthlichweifs, und zeigt in den Combinationen *P*, *x*, *T* und *l*, so, dafs die drei letzten Gestalten, bei fast gleicher Ausdehnung der Flächen, einem Rhomboëder ähnlich werden. Er ist völlig frisch, in Krystallen bis halbdurchsichtig, spaltet sehr schön rechtwinklig (orthoklastisch) nach *P* und *M*, hat die Härte $7\frac{3}{4}$, besitzt jedoch ein auffallend niedriges Gewicht, in fünf Beobachtungen die engen Gränzen von 2,441 bis 2,445 haltend. Den gemeinen Feldspath, Pegmatolith, fand ich in zahlreichen Untersuchungen vom Gewicht 2,536 abwärts, und bis 2,420 nie mehr frisch.

Hr. Karl Wilhelm Kröner, ein vorzüglicher Zög-

Digitized by Google

ling der Freiberger Bergacademie, hat die Abänderung des obigen Felsits vom Martersberge wiederholt und sehr sorgfältig analysirt, mittelst Hydrofluorsäure. Die vom Hrn. Kröner gefundene Mischung ist folgende:

Kieselsäure	66,43
Thonerde	17,03
Eisenoxyd	0,49
Kali	13,96
Natron	0,91
Kalkerde	1,03
Magnesia und Manganoxydul	Spuren.

Es scheint mithin chemisch keine wesentliche Verschiedenheit von anderen Pegmatolithen stattzufinden, was bei der Abweichung im Gewichte wohl sehr merkwürdig ist. Ich bedaure keine meſsbaren Krystalle zu besitzen, welche man abwarten muſs, bevor man sich über das Mineral entscheiden kann.

XXII. *Chemische Analyse der Kupferblende; von C. F. Plattner.*

Man hat neuerlich Breithaupt's *Kupferblende* für identisch mit dem *Tennantit* erklärt. Im Aeuſseren unterscheidet sich jene aber von diesem durch den rothen Strich und niedrigeres specifisches Gewicht. Im Tennantit aus Cornwall ist nach Kudernatsch enthalten:

27,76	Schwefel
19,10	Arsen
48,94	Kupfer
3,57	Eisen
Spur	von Silber
0,08	Quarz
99,45.	

Digitized by Google

Die chemische Formel dafür ist $\left.\begin{matrix}\dot{Fe}^4\\ \dot{Cu}^4\end{matrix}\right\}''' \ddot{As} + 2\dot{Cu}^4\ddot{As}$;

einfacher dageg. nach Hrn. Frankenheim $\left.\begin{matrix}\dot{Cu}^4\\ \dot{Fe}^4\end{matrix}\right\}''' \ddot{As}$.

Die Kupferblende, welche auf einigen Freiberger Gruben vorgekommen, analysirte ich in der Abänderung vom Prophet Jonas, und das Resultat ist folgendes:

28,111	Schwefel:	201,16 = 0,139	= 139	
18,875	Arsen:	470,04 = 0,040	= 40	
41,070	Kupfer:	395,69 = 0,104	= 104	
8,894	Zink:	403,23 = 0,022	= 29	
2,219	Eisen:	339,21 = 0,007		
0,341	Blei			
	Spuren von Antimon und Silber			
99,510.				

Die Zahlen von Kupfer, Zink inclusive Eisen, Arsen und Schwefel, verhalten sich wie:

104 : 29 : 40 : 139,

oder sehr nahe wie:

10 : 3 : 4 : 14.

Setzt man, nach Hrn. Frankenheim, $\dot{Cu}$ isomorph mit $\dot{Zn}$ und $\dot{Fe}$, so erhält man folgende einfache Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Cu}^4\\ \dot{Zn}^4\\ \dot{Fe}^4\end{matrix}\right\}''' \ddot{As}.$$

Die Kupferblende unterscheidet sich demnach vom Tennantit wesentlich dadurch, dafs in ihr ein Theil des $\dot{Cu}$ durch $\dot{Zn}$ ersetzt ist.

Digitized by Google

XXIII. *Ueber den Kryptolith; von F. Wöhler.*

(Mitgetheilt aus den Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 1846, No. 2.

Das neue Material, für welches ich, in Bezug auf sein verstecktes Vorkommen, den Namen *Kryptolith* vorschlage, ist phosphorsaures Ceroxydul. Es kommt in dem derben grünlichen und röthlichen Apatit von Arendal in Norwegen, bis jetzt nur unsichtbar eingewachsen, vor. Es kommt zum Vorschein, wenn man den Apatit in ganzen Stücken in verdünnte Salpetersäure legt. In dem Maafse, wie er sich auflöst, treten an seiner Oberfläche linienlange, sehr feine, unter einander parallel eingewachsene Krystallnadeln hervor, die in der Säure nicht löslich sind. Diese feinen Prismen sind der Kryptolith. Gewöhnlich erhält man sie gemengt mit kleinen Partikeln von Magneteisen, Hornblende und einem hyacinthrothen Mineral, die sich aber durch Auslesen, Schlämmen und Behandlung mit concentrirter Salzsäure vollständig davon trennen lassen. Der Apatit, der mir zu Geboté stand, enthielt nur sehr wenig davon, höchstens zwischen 2 und 3 Procent seines Gewichts. Auch fand sich das Mineral nicht in jedem Arendaler Apatit, und bei Anwendung gröfserer Stücke sieht man, dafs es nur auf gewisse Stellen, besonders auf die röthlichen, beschränkt ist. In dem gelblichen derben Apatit von Snarum in Norwegen konnte ich es nicht entdecken.

Eine genaue Charakteristik des Kryptoliths wird erst dann möglich werden, wenn er sich einst, woran nicht zu zweifeln ist, in gröfseren und isolirten Individuen finden wird. Vorläufig kann ich nur Folgendes darüber angeben: Er ist krystallisirt in durchsichtigen, wie es bei starker Vergröfserung scheint, sechsseitigen Prismen von sehr blafs weingelber Farbe. Sein spec. Gewicht ist $=4{,}6$. Doch ist diese Zahl, in Betracht der kleinen Menge, die zu ihrer Bestimmung angewandt werden konnte, nur als eine Annähe-

Digitized by Google

näherung zu betrachten. In mäfsiger Glühhitze ist er unveränderlich und verliert nichts am Gewicht.

Nachdem verschiedene qualitative Versuche gezeigt hatten, dafs das Mineral nichts anderes als Phosphorsäure, Ceroxydul und eine unwesentliche kleine Menge von Eisenoxydul enthält, wurde seine quantitative Analyse vermittelst concentrirter Schwefelsäure begonnen, von der es als feines Pulver in der Wärme vollständig zerlegt wird. So wie die Säure einwirkt, erstarrt es damit zu einer trocknen, erdigen Masse, ganz so wie es der Cerit thut. Diese Masse wurde von Wasser vollständig aufgelöst. Beim Concentriren durch Verdunsten setzte sie kleine, glänzende Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul ab.

0,521 Gramm Mineral wurden auf diese Weise behandelt, die Masse in wenigem Wasser gelöst, und diese Lösung mit ihrem mehrfachen Volum einer siedend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Hierdurch wurde alles Ceroxydul als weifses, pulveriges Doppelsalz gefällt, das mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen wurde.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällte Ammoniak 0,014 phosphorsaures Eisenoxyd, entsprechend 1,516 Procent Oxydul und 1,002 Procent Phosphorsäure.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung, mit Ammoniak und schwefelsaurer Talkerde vermischt, und der Niederschlag mit verdünntem kaustischen Ammoniak gewaschen, gab 0,217 geglühte phosphorsaure Talkerde = 26,37 Procent Phosphorsäure.

Das Cer-Doppelsalz wurde von heifsem, salzsäurehaltigem Wasser vollständig aufgelöst. Diese Lösung, mit überschüssigem kaustischen Kali gefällt, gab 0,384 dunkelbraunes, geglühtes Ceroxyd.

Hiernach wurden aus 100 Th. Kryptolith erhalten:

Ceroxyd	73,70
Eisenoxydul	1,51
Phosphorsäure	27,37
	102,58.

Digitized by Google

Der Gewichtsüberschufs rührt davon her, dafs das Cerium als Oxyd gewogen wurde, offenbar aber, wie die Farbe des Minerals zeigt, in diesem als Oxydul enthalten ist. Bei den unvollständigen Kenntnissen, die wir bis jetzt von den Ceritoxyden, dem Cer-, Didym- und Lanthanoxyd haben, und bei dem Mangel aller sicheren Mittel, diese drei Oxyde von einander zu trennen, mufs ich es dahin gestellt seyn lassen, ob sie alle drei in dem aus dem Kryptolith abgeschiedenen Oxyd enthalten sind.

Dieses Oxyd hatte folgende Eigenschaften: Es hatte eine dunkel zimmtbraune Farbe. Mit concentrirter Salpetersäure benetzt, damit eingetrocknet und geglüht, und alsdann mit sehr verdünnter Salpetersäure macerirt, löste diese einen kleinen Theil auf, der daraus durch Ammoniak gelatinös gefällt, aber beim Digeriren damit nachher pulverig, krystallinisch wurde. Beim Glühen wurde dieser Niederschlag schön hell zimmtbraun. Von verdünnter Salpetersäure wurde er unter Gasentwicklung aufgelöst. Die Auflösung hatte eine blasse Rosafarbe. Eine heifs gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali fällte daraus ein citrongelbes, pulveriges Doppelsalz.

Das braune Oxyd, welches mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen worden war, wurde von concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung mit blafsgelber Farbe aufgelöst. In überschüssiges kohlensaures Ammoniak gegossen, bildete sie einen gelatinösen Niederschlag mit einem schwachen Stich in's Bläuliche. Die davon abfiltrirte Lösung war blafsgelb und setzte beim Erwärmen einen gelblichen Niederschlag ab, der beim Glühen zimmtbraun wurde. Dieselbe Farbe nahm nach dem Glühen der gelatinöse Niederschlag an.

Aus diesem Verhalten geht jedenfalls hervor, dafs das aus dem Kryptolith abgeschiedene Oxyd weder Zirkonerde noch Thorerde enthält, und durch die Abwesenheit der letzteren, unterscheidet sich dieses Mineral auch in der Zusammensetzung wesentlich von dem Monazit und dem mit diesem bekanntlich identischen Edwardsit. Um hierüber noch

Digitized by Google

gröfsere Sicherheit zu erlangen, nahm ich einige vergleichende Versuche mit Monazit vor, den ich von G. Rose erhalten hatte. Einige Krystalle wurden als feines Pulver mit concentrirter Salzsäure behandelt, worin es sich nur sehr langsam und nicht ganz vollständig auflöste. Eine Entwicklung von Chlor, die Kersten angiebt, war hierbei nicht zu bemerken. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und die Salzsäure in der Wärme ausgetrieben. Bei einer gewissen Concentration zeigte diese Lösung die sehr charakteristische Reaction der schwefelsauren Thorerde, beim Erhitzen sich zu trüben, und dieses Salz in Gestalt einer voluminösen, wolligen Masse von mikroskopischen Krystallnadeln abzusetzen, die sich nach dem Erkalten nach und nach vollständig wieder auflöste, und durch Erhitzen von Neuem hervorgebracht werden konnte. Diese Eigenschaft zeigt die Auflösung des Kryptoliths durchaus nicht.

Schliefslich kann ich bemerken, dafs entweder der Kryptolith in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist, oder dafs der Apatit von Arendal noch ein anderes, darin lösliches Cermineral in geringer Menge enthält. Vielleicht ist es Monazit, der auch zum Theil ungelöst bleiben und die oben erwähnten hyacinthrothen Körnchen ausmachen könnte. Als die bei der Isolirung des Kryptoliths erhaltene, gesättigte Lösung von Apatit in Salpetersäure mit einem Ueberschufs von oxalsaurem Kali gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen geglüht und der kohlensaure Kalk in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wurde, blieb ein gräulicher, erdiger Rückstand ungelöst. Von Salzsäure wurde er aufgelöst mit Hinterlassung einer bedeutenden Menge von Fluorcalcium. Die salzsaure Auflösung wurde durch Abdampfen concentrirt, und dann mit einer siedend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Hierdurch entstand sogleich ein reichlicher, pulveriger, blafs amethystfarbener Niederschlag von Doppelsalz, welches, mit Kali zersetzt, ein blafs zimmtbraunes Ceroxyd gab.

Digitized by Google

XXIV. *Ein Erzgang, welcher Kalkschlotten durchsetzt, beobachtet von Dr. Gustav Fiedler,*

Königl. sächs. Bergcommissair und Ritter.

Im Auftrag Sr. Kaiserl. Hoheit des jetzigen Grofsherzogs von Toskana Leopold II. bereiste ich im verflossenen Jahre die wichtigsten Grubenreviere dieses wohleingerichteten Staates, und somit auch den toskanischen Theil der alten Liguria Apuana, das mittelalterliche Capitañato di Pietra Santa, den jetzt gleich benannten District. Im südlichsten Theile desselben zieht sich das Val di Castello, früher Canale dell' Angina genannt, anfangs östlich längs der Lucchesischen Gränze hin, steigt aber dann nördlich in's höhere Gebirg Farnocchia auf, wo es beginnt. An den Abhängen dieses Thales wurde schon durch die Römer und im Mittelalter unter den Edlen von Corvaia und Valecchia ein damals lohnender Bergbau auf Silber, Kupfer und Eisen betrieben. Nur der geognostisch merkwürdigste Punkt jener Gegend soll hier beschrieben werden.

Das beim Eintritt etwas geöffnete Thal wird unweit hinter dem Pfarrdorfe, wo eine deutsche Bergbaugesellschaft auf silberhaltigen Bleiglanz, welcher in einer erzführenden Schicht, des im Grofsen wellenförmig gebogenen, zur Seite anstehenden Glimmerschiefergebirges einbricht, arbeiten läfst, zur Thalschlucht, die bald allmälig, bald steiler aufsteigt. Den Hintergrund derselben nimmt aschgrauer, splittriger, schwach krystallinisch-körniger Kalkstein ein; man nennt ihn hier Bardiglio Bastardo, weil es kein Marmor, aber auch kein Alberese (weifsgrauer dichter Kalkstein) ist. Sein Verhältnifs zu dem hier sonst überall auf dem Glimmerschiefer liegenden Marmor konnte diesen Tag nicht näher untersucht werden, und wurde auch für den nächsten Tag, wo ich zugleich die alte Grube Argentiera untersuchen wollte, recht geflissentlich verhindert.

In diesem Kalksteine setzen eine Menge von N. nach S. streichende, fast senkrechte, selten nach W., meist aber

Digitized by Google

in O. geneigte, ziemlich parallele, von 1 bis mehrere Centimeter starke Gänge über die hier steil aufsteigende Schlucht des Canale dell' Angina. Zwischen ihnen setzt aber auch ein etwas mächtigerer Gang über dieselbe. Schon die Alten haben ihn angehauen, aber nicht weiter bearbeitet, wahrscheinlich wegen schwieriger Scheidung und brüchigen Kupfers. Er ist der Hauptgegenstand dieser Mittheilung. Die jetzige kleine Grube nennt man Guglielmo.

Neben dem Bette des kleinen hinabrauschenden Baches ist ein Stollen nach diesem Gange getrieben, und alsbald eine geräumige Kalkschlotte, die mehrere Lachter hoch und ein Paar Lachter breit und lang, angefahren worden. Längs durch diese Schlotte streicht der Gang *h* : 11,4, fällt fast senkrecht, schwach in O. geneigt, und ist bis 24 Centim. mächtig. Er ist von dem unteren Theile dieser Schlotte aus gegen S. einige Lachter weit unter das Bette des Baches verfolgt, wo er sich in zwei schmälere Trümer theilt. Gegen N. ist er ebenfalls in seinem Streichen in der Stollensohle verfolgt, aber in geringer Entfernung verdrückt, man hat daher einige Lachter weit nördlich von der ersten grofsen Schlotte über sich gebrochen, um ihn aufwärts und rückwärts nach derselben hin abzubauen, weil er hier mächtiger ist, als, wie gesagt, zu beiden Seiten; man hieb in ein Paar Lachter oberhalb wieder eine grofse Schlotte an, welche wenig Lachter höher zu Tage aussetzt, und von der unteren, erst erwähnten, nicht weit entfernt ist. *Der Gang setzte, wie eine Scheidewand, längs durch sie.* Die Schlotte war zu beiden Seiten mit Erde erfüllt, welche die Tagewasser eingeführt hatten, es fanden sich in derselben ein Menschenschädel und die dazu gehörigen Knochen, wie der deutsche Obersteiger fest versicherte; sie sind aber längst über die Halde gestürzt und vom Bach weggespült worden. Als nun die Erde ausgefüllt worden war, wurde der frei durchsetzende Gang mit dem Grubenfäustel, wie eine dünne Mauer, mit leichter Mühe hereingetrieben. Dafs dem so sey, konnte man sich zu beiden Seiten an dem stellenweise noch vorstehenden Gange überzeugen.

Digitized by Google

Dieser Gang setzt also durch zwei länglich, senkrecht aufwärts gezogene, benachbarte Kalkschlotten, ohne Unterbrechung gleichförmig durch, und hat dabei im Streichen, Fallen, Mächtigkeit und Erzführung keine Veränderung erlitten.

Ehe ich mir erlaube Betrachtungen über die merkwürdige Bildungsweise dieses Ganges anzustellen, ist es nöthig seine Bestandtheile aufzuführen. Hauptgangart ist ein weifser Schwerspath, in welchem häufig farbloser, durchsichtiger und violetter Flufsspath eingewachsen ist; zwischen den Theilungsflächen des ersteren ist oft kohlensaures Kupfer eingedrungen, was grün durchschimmert oder ihn auch wohl grün färbt. Zuweilen sind auch eckige Stückchen gelblichen, steinkörnigen Kalksteins mit der Gangmasse verwachsen (das äufsere Gestein der Schlotten, von welchem bald die Rede seyn wird). Selten finden sich in ihr sechsseitige, zugespitzte Prismen Bergkrystall [1]). Auch körniger Quarz kommt hin und wieder in der Gangmasse vor. Die Erzführung dieses Ganges ist tetraëdrisches, antimonialisches Fahlerz (Schwarzerz) in gröfseren und kleineren Partien, theils eingesprengt, theils derb (einige Centim. dick); in einer kleinen Höhlung zeigte sich eine tetraëdrische Ecke.

Dieses Erz unterscheidet sich von den antimonialischen Fahlerzen (Schwarzerze) sowohl oryktognostisch, als auch in seinem Verhalten vor dem Löthrohre durch nichts erhebliches, nur dafs es mit Soda gemengt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, mit Zischen Quecksilberdämpfe entwickelt, die sich in Kügelchen verdichtet absetzen. $H=3{,}5$, $G=4{,}84$.

Da bisher nur das früher von Klaproth analysirte quecksilberhaltige Fahlerz von Poratsch in Ungarn bekannt war, was wahrscheinlich dasselbe ist, was Hr. Scheidhauer in Freiberg von Kotterbach, bei Iglo in Ungarn durch Chlorgas zerlegte, so unterwarf Prof. Kersten in

1) Eins derselben ist $1\frac{1}{2}$ Centimeter lang, von Schwerspath, Flufsspath und Fahlerz umgeben, ein Paar andere nur 2 Millim. lang, gut ausgebildete sind ganz von Fahlerz umschlossen.

Digitized by Google

Freiberg das toskanische Fahlerz einer Analyse. Ich stelle beide durch Chlorgas gemachte Analysen zur Vergleichung hier zusammen:

	Von Kotterbach. (Poratsch?) Ungarn.	Angina-Thal Toskana.
Antimon	18,48	27,47
Arsenik	3,98	—
Zink	—	6,24
Eisen	4,90	1,93
Quecksilber	7,52	2,70
Kupfer	35,90	35,90
Silber	Spur	0,33
Blei	Spur	—
Schwefel	23,34	23,40
Bergart und Verlust	2,73	2,13.

Der Silbergehalt dieses toskanischen Fahlerzes ist zu grofs angegeben; es enthält nach scharfer Probe nur 0,204 Proc. oder 7,2 Loth im Centner à 50 Kilogrm. Ferner ist der Goldgehalt gänzlich übersehen; es enthält 0,0066 Proc. Gold, oder im Centner 0,233 Loth Gold (4,194 Grän). Das Quecksilber ist nach der von dem Hrn. Prof. H. Rose aufgestellten Formel als Hg in den quecksilberhaltigen Fahlerzen enthalten.

Aufser diesem Fahlerz kommt noch, aber selten, eine Spur von Kupferkies und Schwefelkies in diesem Gange vor. Malachit und Kupferlasur sind häufig in der Gangmasse verbreitet, meist färbend, als Blättchen, seltener in kleinen derben oder krystallinischen Partien.

Die früher erwähnten, in diesem Gebirgsstück aufsetzenden schmalen Gangschnürchen enthalten dieselben Gangarten, aber kleinere und seltenere Erzpunkte.

Endlich ist noch ein Verhältnifs zu bemerken: das Gebirgsgestein, worin der beschriebene Gang aufsetzt, ist, wie gesagt, hellgrauer, splittriger, schwach krystallinischer Kalkstein. Die Wände der in demselben befindlichen Schlotten, die wie vom Wasser ausgewaschen aussehen, bestehen aber an ihren Aufsenseiten aus blafs schmutziggelbem,

Digitized by Google

fein krystallinischkörnigem Kalkstein. Diese äufsere Veränderung des Gesteins setzt nicht tief in dasselbe, wo sich dann wieder jener graue Kalkstein findet, in welchem oft kleine Schwefelkieskrystalle, zuweilen auch Quarz und violetter Flufsspath eingewachsen sind.

Wie geschah es nun, dafs dieser Gang, nicht mit fester Masse ausgefüllte Räume, in mehr als einigen Quadratlachter Flächenausdehnung längs durchsetzte?

Am einfachsten möchte es sich wohl so erklären lassen, dafs: aus der noch weichen Kalkmasse sich die krystallinischeren Bestandtheile aussonderten, und den Gang, der aus sehr krystallisirbaren Substanzen besteht, bildeten, und dieser dann wie eine Krystallplatte ungestört durch die damals mit Flüssigkeit erfüllten Schlotten setzte; das Gebirg wurde gehoben, die Schlotten leerten sich, und der Gang streicht wie eine Scheidewand durch dieselben.

Nimmt man aber an, er sey eine Spalte gewesen, welche durch die Schlotten setzte, und durch unterirdische Dämpfe ausgefüllt wurde, so müfste sich bei heftiger Dampfentwicklung schnell in der durch die Spalte vorgezeichneten Richtung, in welcher die Dämpfe aufsteigen mufsten, eine krystallinische Platte durch die in den Schlotten befindliche Flüssigkeit gebildet haben, und so der Gang entstanden seyn, trotz dem ihn umgebenden, nur mit Flüssigkeit erfüllten Raume. Oder wirkten vielleicht die Dämpfe vorzugsweise an einigen Punkten zur Bildung der Schlotten durch Auflösung des kohlensauren Kalks.

Ob dieser Gang, aufser den erwähnten, noch mehr Schlotten durchsetzt, wird wohl nicht weiter ausgemittelt werden, da er nicht nur selbst bei seiner gröfsten Mächtigkeit unbauwürdig ist, sondern es noch mehr an beiden Seiten wird. Dank sey es der Hoffnung nach Edlerem, Besserem, die den Bergmann nie verläfst, so lange Hoffnung noch vorhanden ist, sonst wäre dieser Gang nicht so weit eröffnet worden, um dieses merkwürdige Verhältnifs darzulegen.

Dresden, im Juni 1845.

Digitized by Google

XXV. *Notiz über die Abhängigkeit der Krystallform der Mineralkörper von den zusammensetzenden Atomen; vom Dr. Buijs-Ballot.*

Die Wahrscheinlichkeit, dafs die Form der Atome und deren Volum grofsen Einflufs ausübe auf die physischen Eigenschaften der aus ihnen zusammengesetzten Körper, macht es gewifs wünschenswerth, dafs man anfange, die Krystallform der Körper genau zu untersuchen und Regeln für dieselben zu geben. Denn in der Krystallform mufs sich die Form der Atome deutlicher ausdrücken als in irgend einer anderen Eigenschaft, und sie giebt also den Weg an, den man einzuschlagen hat, um zu einer genaueren Kenntnifs derselben zu gelangen. Ich gehe daher mit dem Gedanken um, die Mineralkörper in eben der Rücksicht zu bearbeiten, wie ich es bereits für die organischen Körper in meinem Repertorio gethan habe [1]). In diesem Werke, das ich alleinig darum unternommen habe, um Arbeiten, wie die von Kopp, welche, als eine der interessantesten Richtungen der heutigen Chemie verfolgend, noch nicht hinlänglich gewürdigt sind, zu erleichtern, sind die organischen Körper nicht blofs nach der atomistischen und procentischen, sondern auch nach der, wie ich sie nenne, relativen Zusammensetzung so geordnet, dafs man sie sehr leicht auffinden, und ihre Zusammensetzung mit ihren Eigenschaften vergleichen kann.

Man mufs, dünkt mich, sich durch die scheinbaren Unregelmäfsigkeiten nicht von dergleichen Untersuchungen abschrecken lassen, oder sich, wie v. Kobell, gegen dieselben aussprechen. Bereits hat G. Rose die Mineralkörper in Tabellen gebracht, und die einfachen, binären, doppeltbinären u. s. w. Combinationen jede für sich nach den sechs

1) Erschienen unter dem Titel: *Repertorium omnium corporum organicorum, cum praefatione viri clar. G. J. Mulder edidit Buys-Ballot.*

Digitized by Google

Krystallsystemen vertheilt; aber derselbe hat, so viel ich weifs, nicht das darin sichtbare Gesetz ausgesprochen. Ich bin auf ähnliche Weise verfahren, und so, mit Hülfe der zweiten Ausgabe von Blume's Oryktognosie, zu der folgenden Tafel gelangt:

Art der Körper.	Krystallsystem: tesseral I.	tetragonal II.	hexagonal III.	rhombisch IV.	klinorhombisch V.	klinorhomboidisch VI.	Summe.
Einfache [1])	9	0	4	2	2	0	17
Binäre { ohne Wasser	25	6	11	11	2	0	55
Binäre { mit Wasser	0	0	1	3	0	0	4
Dreifache { ohne Wasser	18	10	14	26	12	0	70
Dreifache { mit Wasser	1	1	4	16	13	1	36
Vierfache { ohne Wasser	6	6	9	12	21	2	56
Vierfache { mit Wasser	4	4	9	11	10	0	38
Fünffache { ohne Wasser	0	0	2	0	1	1	4
Fünffache { mit Wasser	0	0	1	2	2	0	5
Sechsfache { ohne Wasser	1	0	0	0	0	2	3
Sechsfache { mit Wasser	0	0	0	0	0	1	1

Hieraus erhellt für's erste, dafs je zusammengesetzter die Körper sind, und aus je mehr Atomen sie bestehen (die Alaune sind sehr zufällig tesseral), sie desto mehr den nicht symmetrischen Krystallsystemen angehören; ferner, dafs in der Regel die zusammengesetzten Körper mehr in den unvollkommneren Krystallsystemen zu finden sind, als ihre Bestandtheile, dafs die wasserhaltigen sich in das dritte und vierte Krystallsystem zusammendrängen, wie denn das Wasser selbst dem dritten System angehört, da Person gezeigt zu haben scheint [2]), dafs es als Eis in den Krystallen vorhanden ist. Weitere, mir vorgekommene Betrachtungen will ich für jetzt noch nicht anführen, aber ich zweifle nicht, dafs sich noch mehre daraus ergeben werden.

1) Schwefel und Selen habe unter No. IV und V aufgeführt.

2) Person, *l'Institut*, *No.* 594, auch Desains, daselbst, *No.* 593.

Digitized by Google

XXVI. *Ueber complementäre Farbeneindrücke bei Beobachtung der Lichtpolarisationsbüschel; von W. Haidinger.*

Unter den vielen Personen, denen ich die gelben Lichtpolarisationsbüschel zu zeigen Gelegenheit hatte, machte mir Hr. Abbé Moigno zuerst die Bemerkung, dafs er nicht wie ich es beschrieb, und wie es hier in Fig. 3, Taf. II angedeutet ist, das Gelb der beiden Ausbreitungen *a* und *a* durch ein schmales gelbes Band verbunden sah. Im Gegentheile mufsten ihm, nach der Beschreibung, die er entwarf, so wie es in Fig. 4 dargestellt ist, die zwei dunkeln violettgrauen Räume *b*, *b* als durch ein eben so gefärbtes Band durch den Mittelpunkt vereinigt erscheinen. Ich hatte so oft den vollständigen gelben Büschel gesehen, dafs die Vergleichung beider Beobachtungen auf eine subjective Verschiedenheit der Empfindlichkeit der Augen gegen Farbeneindrücke in verschiedenen Individuen hinzudeuten schien. Mit dieser Erklärung beruhigt, sah ich noch oft die gelben Büschel, bis ich sie vor wenigen Tagen meinem verehrten Freunde ,dem K. K. Oberstlieutenant Baron Pittel, zu zeigen Gelegenheit hatte. Auch dieser sah deutlich und unzweifelhaft einen violetten Büschel, und daneben die zwei gelben Räume. Bei den verschiedenartigen Versuchen, die Erscheinung deutlicher hervortreten zu machen, empfand nun auch mein Auge ein und das andere Mal denselben Eindruck. Man mufste nun eine andere Erklärung suchen. Bekanntlich erscheint der Büschel am lebhaftesten in dem Augenblicke, wo man mit einer durch den complementären Büschel gereizten Netzhaut gegen die polarisirende Fläche hinsieht. Aber der Eindruck verliert an Lebhaftigkeit, je länger man ihn betrachtet, so dafs er am Ende die gleiche Farbe über die ganze Fläche wahrnehmen läfst. Der Fortschritt des Verschwindens ist es nun, bei welchem man zuerst, überreitzt durch das am stärksten gelbfarbige Band, gerade nahe dem Mittelpunkte das complementäre Violett-

Digitized by Google

grau wahrnimmt, die Fig. 3 verwandelt sich in Fig. 4, bevor das Ganze zu verschwinden scheint. Dreht man nun schnell den Apparat um 90° Azimuthalwinkel herum, so ist das Auge eben durch das Betrachten der Fläche so stark gereitzt, dafs nun ein dicker *gelber* Büschel erscheint. Wird dieser wieder zurück um 90° gedreht, so erscheint dem von dem Gelb gereitzten Auge nun schon häufig auch in der Mitte *violett*, und die zwei gelben Flecken sind von einander durch ein violettes Band getrennt. Der violette Büschel hat nun genau die Stelle des früheren gelben eingenommen. Ist der Versuch das eine Mal noch nicht gelungen, so kann man die Bedingungen mehrmals abwechseln lassen, und wird wenigstens dann zu dem eben beschriebenen Resultate gelangen. Bei aufmerksamer Beobachtung der Aufeinanderfolge der Erscheinungen habe ich manchmal noch einen Wechsel der dem Mittelpunkte zunächst liegenden Farben gesehen, so dafs der Lichtbüschel durch eine neue Oscillation des Eindrucks auf die Netzhaut wieder vollständig gelb, wenn auch im Ganzen schon schwächer erschien, bevor das ganze Gesichtsfeld in gleichförmiges Grau überging.

Ein Apparat, den man sich ohne Schwierigkeit selbst zusammensetzen kann, in welchem es sehr leicht ist, die Erscheinungen der Büschel senkrecht gegen einander zu contrastiren, ist hier in Fig. 5, Fig. II vorgestellt. Fig. 6 zeigt den Querschnitt davon. Zwei Spiegel, jeder etwa zwei Zoll lang und eben so breit, EL und FM Fig. 6, werden unter dem Glaspolarisationswinkel $a = 56° 45'$ so gegen einander gestellt, dafs der von G nach H einfallende Lichtstrahl über I nach K in das Auge entsendet wird. Einer der Spiegel ist belegt, der andere besteht blofs aus Spiegelglas, hinter dem schwarzes glanzloses Papier liegt. Die Spiegel werden an die dreiseitigen Säulen N und O geklebt, welche wieder zwischen den zwei Brettchen AB und CD befestigt sind.

Die Genauigkeit in der Bezeichnung der Richtung der Polarisationsebene bleibt aber auch bei dieser Modification

Digitized by Google

des Eindrucks unverändert, immer geht dieselbe in der Richtung des gelben Büschels oder durch die zwei gelben Räume, während die Linie durch die violetten Räume oder längs des violetten Büschels senkrecht auf der Polarisationsebene steht.

XXVII. *Graphit, pseudomorph nach Schwefelkies; von W. Haidinger.*

Mehrere der einzelnen Meteoreisenmassen von Arva haben an ihrer Oberfläche längliche abgerundete Partien von Schwefelkies und von Graphit. Die Aehnlichkeit der Gestaltung dieser Partien von den beiden Mineralspecies ist auffallend. Sie veranlafsten bei genauerer Betrachtung den K. K. Hrn. Custos Partsch zu der Frage, ob die beiden nicht etwa durch Pseudomorphose mit einander in Verbindung wären, also etwa der Graphit pseudomorph nach Schwefelkies gebildet seyn könnte. Graphit war bisher noch nie in Pseudomorphosen beobachtet worden. Einige abgefallene Stückchen jedoch, die wir nun genauer vornahmen, stellten die von Partsch aufgestellte Ansicht, so neu sie war, vollkommen aufser Zweifel, denn es fanden sich die wohlbekannten Combinationen des Hexaëders und des Pyritoides $\frac{1}{2}F2$ von 126° 52′ 12″, die so gewöhnlich am Schwefelkies vorkommenden Würfel mit schief abgestumpften Kanten, ganz aus Graphit bestehend, der sogar hin und wieder die Schüppchen deutlich den Würfelflächen parallel zeigte. Im Inneren bestanden die Partien ganz aus fein zusammengehäuften Graphitschüppchen, höchst weich, schreibend und dem Messer wie der feinste natürliche Graphit mit glänzendem Schnitte nachgebend. Ziemlich gegen die in Graphit verwandelte Oberfläche zu lagen häufig noch unveränderte Schwefelkiestheilchen, so wie auch in Seitenrichtungen die Graphit- und Schwefelkiestheile noch scharf

Digitized by Google

an einander abschnitten, wie dieſs ja bei pseudomorpher Bildung überhaupt nichts Ungewöhnliches ist.

Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daſs diese seltene Pseudomorphose während der Zeit entstand, als die einzelnen Meteoreisenmassen nach ihrer Ankunft auf der Oberfläche unseres Planeten dem Einflusse unserer Atmosphäre ausgesetzt waren. Bereits in ihrem kosmischen Zustande hatte wohl der Unterschied der Schwere das Schwefeleisen gröſstentheils an die Oberfläche des metallischen Kernes gedrängt. Nun aber begann die Oxydation an der Oberfläche, es entstand auf dem Eisen eine Rinde von Eisenoxydhydrat. Die Krystalle von Vivianit, welche theils frisch, theils zu einer dunkelbraunen Masse, wahrscheinlich einem phosphorsauren Eisenoxydsalze verwandelt, sich ziemlich häufig auf der Rinde der gröſseren Stücke zeigen, beweisen, daſs die Veränderung unter einer Decke von anderen Stoffen vor sich ging, wobei der oxydirende Einfluſs der Atmosphäre bis zur Bildung von Eisenoxydul beschränkt wurde. Während der Zeit wurde auch der Schwefelkies angegriffen, und veranlaſste die Bildung von Eisenvitriol. Aber er selbst bildete eine eigenthümliche galvanische Spannung durch die Berührung mit dem Eisen. Diese war vielleicht die Ursache des Absatzes von Kohle. Offenbar stellt Schwefeleisen in der allgemeinen Reihe gegenüber von Eisen den Kupferpol gegenüber dem Zinkpole vor. Während das Oxygen sich vorzugsweise an dem letzteren, dem positiven oder der Anode durch Oxydation des Eisens thätig erweist, geschieht an jenem, dem negativen oder der Kathode, zwar auch der gleiche Angriff, aber er wird durch Ablagerung von Kohlenstoff anstatt des aufgelösten Schwefeleisens wieder ausgeglichen.

Die an der Anode aus dem Eisen gebildete oxydirte Verbindung von Brauneisenstein ist als eine anogene Bildung anzusehen, wie dieſs von selbst klar erscheint. Die Bildung von Graphit nach Schwefelkies an der Kathode zeigt, daſs man sie in die Klasse der katogenen Pseudomorphosen rechnen muſs, ein Verhältniſs, das sonst nicht so leicht aus der Stellung der einzelnen Körper in der elektrochemischen Spannungsreihe ersichtlich wäre.

Fizeau und Foucault haben bei ihren schönen Arbeiten über die Lichtentwicklung bei der Entladung der Bunsen'schen Säulen (diese Annalen. Bd. 63, S. 475) die Bemerkung gemacht, daſs ein Theil der Kohle von den Kohlenspitzen, von dem positiven Pole hinweggerissen, sich

Digitized by Google

an dem negativen ablagert, und zwar in der Gestalt von Graphit, und dabei die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen natürlicher Graphite in dieser Beziehung geleitet. Hier ist nun wenigstens ein Fall, der dem beschriebenen sehr nahe kommt, und in demselben wieder eine ungezwungene Erklärung findet.

XXVIII. *Faraday's neue Entdeckung und deren Zusammenhang mit Seebeck's Transversalmagnetismus.*

Nachdem wir in Betreff der neuen Faraday'schen Entdeckung geraume Zeit auf das beschränkt waren, was politische und ähnliche Blätter darüber zur Oeffentlichkeit brachten, haben wir seit Kurzem auf zwei verschiedenen Wegen directere Nachrichten erhalten: durch einen Brief des Hrn. Faraday an Hrn. Dumas, der in den *Compt. rend.* vom 19. Jan. d. J. abgedruckt ist, und durch die Berichte der Königl. Gesellschaft zu London, die einen Abriſs von der von Hrn. Faraday gelesenen Abhandlung geben. Da wir ohne Zweifel bald im Stande seyn werden, diese Abhandlung ausführlich mitzutheilen, so wollen wir uns für jetzt bloſs mit der Hervorhebung einiger neuen Data begnügen. Wir übergehen demnach was Hr. F. in dem erwähnten Briefe von der optischen Seite seiner Entdeckung sagt, da diese den Lesern durch die beiden Notizen von R. Böttger (S. 290 und 350 dies. Bandes) bereits vollständiger bekannt ist, und wollen nur bemerken, daſs Hr. F., trotz der entgegengesetzten Meinung seiner Freunde (und auch der meisten Physiker auf dem Continente), auf der Ansicht beharrt, es sey in den von ihm entdeckten Erscheinungen eine directe Einwirkung des Magnetismus auf das Licht ausgesprochen. Dann fährt er fort wie folgt:

»Ich finde, daſs jede Substanz in starrer oder flüssiger (und vielleicht selbst gasiger) Form vom Magnet afficirt wird, aber nicht so wie das Eisen. Eine nach Art des Eisens magnetische Substanz wird vom Magnet angezogen, und wenn sie eine längliche Gestalt besitzt, stellt sie sich in Richtung der Magnetkraftlinien (*lignes de force magnétique*), wogegen eine nicht nach Art des Eisens magnetische Substanz vom Magneten abgestoſsen wird, und sich,

Digitized by Google

bei länglicher Gestalt, winkelrecht auf jene Linien stellt. Wasser, Alkohol, Aether, Oel, Holz, Fleisch, Blut und tausend andere Substanzen besitzen diese letztere magnetische Eigenschaft; allein die besten sind vielleicht: das *schwere Glas*, *Phosphor*, *Antimon* und *Wismuth*. Sie erinnern sich vielleicht, dafs Hr. Lebaillif zu Paris (ich glaube vor etwa 30 Jahren) [1]) die Repulsion von Antimon und Wismuth durch einen Magneten nachgewiesen hat. Ich habe diese Thatsache in meiner Abhandlung angeführt und verallgemeinert.«

»Nachdem ich die Substanzen, die nicht nach Art des Eisens magnetisch sind, *diamagnetisch* genannt, gebrauche ich diesen Namen zur Bezeichnung dieses Zustandes, und um mich kurz zu fassen, kann ich sagen, dafs jede starre oder flüssige Substanz einen magnetischen Einflufs ausübt oder erleidet, indem sie entweder magnetisch oder diamagnetisch ist.«

»Unter anderen habe ich nachgewiesen, dafs alle gewöhnlichen Verbindungen der magnetischen Metalle gleichfalls magnetisch sind. Es sind also nicht blofs die Eisenoxyde magnetisch, wie es Becquerel und andere Beobachter gesehen haben, sondern es sind auch die Eisensalze und die Lösungen dieser Salze bei einem hinlänglichen Concentrationsgrade, um die diamagnetische Kraft des zu ihrer Lösung angewandten Wassers oder Alkohols aufzuwägen. Solchergestalt habe ich gefunden, dafs das *Cer* ein magnetisches Metall ist, denn alle Salze desselben sind magnetisch; dasselbe gilt vom *Chrom* und *Mangan* (nach dem Berichte in den *Proceedings* auch vom: *Titan*, *Palladium*, *Platin* und *Osmium*).«

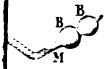
[Ohne im Geringsten Hrn. Faraday zu nahe treten zu wollen, glaube ich doch bemerken zu müssen, dafs, wie mir scheint, die letzte Klasse der von ihm entdeckten Erscheinungen im Wesentlichen identisch ist mit der, welche der verewigte Seebeck im Jahre 1827 beschrieben hat [2]). Unter den von diesem als *transversal-magnetisch* aufgeführten Substanzen, die sich *rechtwinklich* gegen einen Magneten stellen, befinden sich auch *Salze* und *Lösungen* von *Salzen;* sonderbar genug werden aber gerade Wismuth und Antimon als indifferent genannt, was indefs, wie manche andere Abweichung, wohl auf Rechnung schwächerer Hülfmittel zu schieben seyn möchte. *P.*]

1) S. Annalen, Bd. 10, S. 292. 2) Ebendaselbst, S. 203.

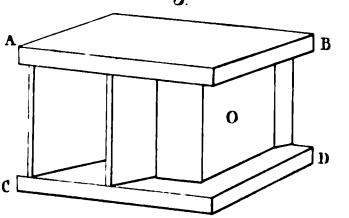
Digitized by Google

3.

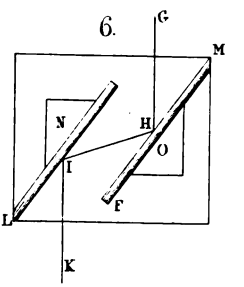
4.

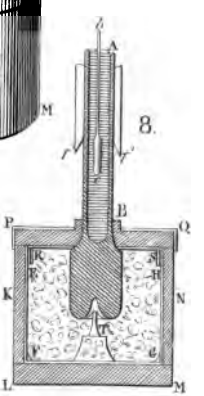


5.

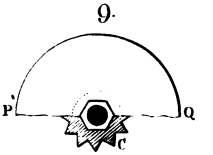


6.

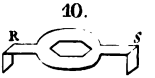




9.



10.



Digitized by Google

Digitized by Google

1846. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXVII.

I. *Ueber den Cordierit; von W. Haidinger.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den Abhandlungen der Königl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.)

I. Orientirung der Farben.

In einem frühern Aufsatze [1]) beschrieb ich die Farbenverhältnisse des Cordierits, so wie die Beobachtung, welche an einem kleinen durchsichtigen geschliffenen Würfel mittelst der dichroskopischen Loupe angestellt worden war. Die dem unbewaffneten Auge erscheinenden Farben der drei Flächen, der Endfläche *A*, Fig. 5, Taf. I, der Querfläche *B* und der Längsfläche *C*, dunkelblau, gräulichweifs und gelblichweifs, werden durch die Loupe in derselben Folge zerlegt, und zwar: *A* in dunkelblau und lichtblau oder bläulichweifs, *B* in bläulichweifs und gelblichweifs, *C* in dunkelblau und gelblichweifs, so dafs die Axenfarben sich ordnen wie folgt:

1) Hauptaxe, gelblichweifs;
2) Querdiagonale, bläulichweifs;
3) Längsdiagonale, dunkelblau.

Doch erscheinen dort die Quer- und Längsdiagonale verwechselt, weil es mir bis dahin nicht möglich gewesen war, die Farbentinten nach den Krystallflächen zu orientiren.

Die Orientirung derselben ist mir nun an einer Varietät von Arendal gelungen, deren Mittheilung ich dem Hrn. P. Debette, *Ingénieur des mines* in Paris, verdanke, indem er dieses Stück mit einer Anzahl anderer interessanter Mineralien an das K. K. Montanistische Museum in Wien einsandte.

Auch zeigen diese Varietäten einige Eigenthümlichkeiten der Formen und in anderer Beziehung, auf die in den mi-

1) Ueber den Pleochroismus der Krystalle. Siehe diese Ann. Bd. LXV. S. 1.

Digitized by Google

neralogischen Werken bisher noch wenig Rücksicht genommen worden ist, und deren nähere Bezeichnung man daher nicht überflüssig finden wird. Es sind theils ziemlich ansehnliche sechsseitige Prismen, theils Individuen, welche in der gegenseitigen Berührung ihre regelmäfsige Form nicht annehmen konnten. Man beobachtet an den ersteren eine ziemlich deutliche Theilungsfläche, und zwar parallel der einen der Flächen des sechsseitigen Prismas von ungefähr 120° (Fig. 6, Taf. I). Nimmt man vier Flächen des letztern als Grenze der Hauptreihe der Orthotype, oder ∞O, so ist die vollkommenere Theilungsfläche parallel der kurzen Diagonale desselben, der Längsfläche, oder $\infty \breve{D}$.

Senkrecht auf die Axe des sechsseitigen Prismas erhält man auch leicht glatte ebene Trennungsflächen, aber diese besitzen den Charakter von Krystallschaalen, nicht den von wirklicher Theilbarkeit, indem zwischen zwei solchen Flächen oft keine dritte zu erhalten ist. An anderen Varietäten von Cordierit kommen sie auch häufig vor, z. B. an denen von Bodenmais in Baiern, von Haddam in Connecticut und von Simiutak in Grönland, und sie sind besonders an letzterem Orte noch deutlicher mit Glimmer belegt. Parallel der Endfläche zeigt der Arendaler Cordierit noch ein fast kupferrothes metallähnliches Schillern wie der Sonnenstein.

Parallel der Prismenfläche $\infty O = 120°$ sieht man keine Theilbarkeit, Spuren nach einem breiten Querdoma $\bar{D}$.

Die Längsfläche oder $\infty \breve{D}$ ist es nun, deren gelbliche Farbe bei aufrechter Stellung durch die dichroskopische Loupe in ein oberes dunkelblaues *O*, und ein unteres helles, gelblichweifses *E* zerlegt wird. Aus dieser Orientirung folgen die Farben der Axen wie sie oben angegeben sind.

Aber nur das Innerste der Individuen zeigt diese schönen reinen Farbentöne. Gegen die Oberfläche zu ist schon der allgemeine Eindruck der Farbe ein mehr röthlicher, zwischen Violblau und Nelkenbraun, sie ist am nächsten dem Werner'schen Kohlbraun. Die einzelnen Axenfarben dieser Theile sind:

1) Die Hauptaxe: blafsröthlich-nelkenbraun.

Digitized by Google

2) Die Querdiagonale: pflaumenblau.

3) Die Längsdiagonale: violblau stark ins Blaue geneigt.

Offenbar sind die Metalloxyde in den der Oberfläche mehr genäherten Theilen, wie sich aus der Farbe schliefsen läfst, in einem mehr oxydirten Zustande, als im Innern. Sie sind in einem krystallisirten Körper in dem gleichen Gegensatze, wie man es bei mancherlei zusammengesetzten und gemengten Gesteinen zu finden gewohnt ist.

Andere Varietäten von Cordierit zeigen analoge Farbenverhältnisse, theils durch die Stärke der Färbung, theils durch den Oxydationszustand abgeändert, wie folgt:

	Axe.	Querdiagonale.	Längsdiagonale.
1. Orrjärfvi, Finnland	Röthlich nelkenbraun blafs	Hell berlinerblau	Dunkel berlinerblau röthlich
2. Haddam, Connecticut	Hellgelblichweifs	Weifs, sehr schwach bläulich	Schön blafsblau
3. Bodenmais, Baiern	Gelblichweifs ins Weingelbe	Gräulichweifs	Milchweifs, stark bläulich
4. Simiutak, Grönland	Schwärzliches Aschgrau ins Rauchgrau	neutral	schwach bläulich
5. Fahlun, Schweden	Leberbraun in wenig blässer	das Olivengrüne wenig dunkler	Röthlichbraun, ins Honiggelbe, dunkel.

Aus der Vergleichung der einzelnen Beobachtungen in der Tabelle folgt, dafs die Axe jederzeit die hellste, die Längsdiagonale die dunkelste Farbe besitzt, was auch die absoluten Farbentöne seyn mögen. An den einzelnen Varietäten läfst sich noch manches Interessante bemerken.

1. Orrjärfvi.

An dem dunkelgefärbten Cordierit von Orrjärfvi, dem sogenannten Steinheilit, sind zwei Axenlinien stark blau, das Hellbraun der dritten giebt in der Mischung mit demselben im Ganzen ein Schwärzlichblau. Das untersuchte Stück aus dem K. K. Hof-Mineraliencabinet enthielt noch Bleiglanz, Kupferkies, Blende, einen grünlich grauen Amphibol und Quarz. Die reinsten Bruchstücke waren von den Flächen $\infty \breve{D}$, der Längsfläche mit unvollkommener Theilbarkeit, und von ziemlich guten muschligen Bruchflächen beinahe in der

Digitized by Google

Richtung des Querdomas $\bar{D}$ begrenzt, obwohl man keine eigentliche Theilbarkeit danach bemerken konnte. Von den Krystallschaalen parallel der Endfläche erscheint nur hin und wieder eine Spur. Man fand an diesem Orte Individuen, von denen das K. K. Hof-Mineraliencabinet ebenfalls welche besitzt, die mehrere Zoll grofs sind und schöne Platten zur Lichtpolarisation geben würden.

2. Haddam.

Der Cordierit von Haddam in Connecticut, für das K. K. Montanistische Museum von Hrn. Dr. Baader erkauft, ist sehr blafs gefärbt, er zeigt im Ganzen ein schwach grünliches Weifs oder wegen der Durchsichtigkeit Grau, nur kleine Stücke sind ganz klar. Er ist aus zahlreichen sehr dünnen Krystallschaalen parallel der Endfläche zusammengesetzt, gleichsam geschiefert, und diese sind mit entenblauen oder dunkelgrünen Talkschuppen bedeckt.

Einzelne Blättchen von den letzteren liegen auch in Richtungen, welche den der Axe parallelen Krystallflächen des rhombischen Prismas von 120°, ∞O, den beiden Diagonalen, nämlich der Querfläche $\infty\bar{D}$ und der Längsfläche $\infty\breve{D}$, endlich einem rhombischen Prisma $\infty\breve{O}^3$ entsprechen, welches letztere an den Combinationskanten von ∞O mit $\infty\breve{D}$ liegt. Alle Flächen zusammen würden einen zwölfseitigen Querschnitt von nahe 150° hervorbringen.

Diese Varietät wird von einem weifsen Feldspath und schwarzen Turmalin in ganz kleinen, schön ausgebildeten Krystallen begleitet, von welchen die letzteren in den feinsten Splittern mit Canadabalsam zwischen zwei Glasplatten durch die dichroskopische Loupe untersucht, die Endflächen dunkel seladongrün, die Axe blafs nelkenbraun zeigen.

3. Bodenmais.

Breithaupt sagt [1]), mit Beziehung auf die Absorption des einen Strahles durch Turmalin in einer Note: »Mit dem

1) Vollständiges Handbuch der Mineralogie, I, S. 79.

Digitized by Google

Dichroit hat sich dasselbe nicht überall bestätigen wollen, obwohl nicht zu bezweifeln, dafs diejenige Abänderung, deren sich Hr. Marx bediente, die Eigenschaft des Turmalins theilt, was man vom Dichroit von Bodenmais nicht sagen kann.«

Diefs stimmt ganz mit den oben für diese Abänderung gefundenen geringen Abweichungen der drei Axenfarben überein. Doch sind sie im Gegensatze zu einander selbst dann noch deutlich zu erkennen, wenn Fragmente jene in jeder Richtung »fast vollkommen« weifse Farbe besitzen, welche Tamnau erwähnt [1]). Dieser geübte Kenner setzt noch hinzu, »dafs man sie in diesem Zustande, wenn man ihre Flächen nur unvollkommen sieht, sehr schwer von den Quarzkrystallen unterscheidet, mit denen sie zusammen in Magnetkies eingewachsen sind.« Aber die Aehnlichkeit mit dem Quarze, die Veranlassung zur Stellung der zwei Species im Mohs'schen Systeme in einem einzigen Geschlecht, ist gewifs aller Aufmerksamkeit werth, wenn auch die darauf gegründete systematische Benennung des »prismatischen Quarzes« zu ihrer Zeit heftigen Widerspruch erregt hat. Doch findet man auch dort Varietäten, die etwas stärker gefärbt sind.

Allerdings ist der Farbencontrast bei dem Bodenmaiser Cordierit geringer als bei manchen andern Varietäten, aber auch bei den am stärksten gefärbten kommt sehr viel auf die Richtung des Schnittes an. Dieser mufs durchaus, um Platten zu bilden, parallel der Längsfläche der Krystalle oder $\infty\breve{D}$ geführt werden. Nur zwei solche parallel aufeinandergelegt, lassen gelblichweifses Licht hindurch, während sie gekreuzt ein herrliches dunkelblaues zeigen.

Zwei Platten, parallel der Endfläche geschnitten, geben Lichtblau und Dunkelblau in den zwei Stellungen; zwei Platten, parallel der Querfläche $\infty\bar{D}$ geschnitten, geben den sehr unbedeutenden Kontrast von Lichtblau oder gar Bläulichweifs mit Gelblichweifs, wenn man sie einmal parallel aufeinanderlegt, das anderemal kreuzt.

1) Poggendorff's Ann. 1828, Bd. XII, S. 499.

Digitized by Google

Zwei Cordieritplatten, von den schön gefärbten Abänderungen parallel der Fläche ∞ $\breve{D}$ geschnitten, sind ebenso zu gebrauchen wie zwei Turmalinplatten oder zwei Andalusitplatten.

Wunderschön ist das herrliche Violblau, welches entsteht, wenn man eine Cordieritplatte parallel mit einer Andalusitplatte combinirt. Die erstere absorbirt nämlich den ordinären, die letztere den extraordinären Strahl. Das Violblau ist aus den beiden absorbirten Strahlen, dem mehr röthlichen Dunkelberlinerblau des Cordierits und dem tiefen Hyacinthroth des Andalusits gebildet. Stets bleibt aber dabei das Blau ordinär, das Roth extraordinär polarisirt, daher auch die dichroskopische Loupe das schöne Violblau in die beiden Farben zerlegt, aus deren Mischung es besteht, nämlich in ein ordinäres Blau und ein extraordinäres Roth.

4. Simiutak.

Das K. K. Hof-Mineraliencabinet besitzt ungemein merkwürdige Cordierit-Varietäten aus Grönland von Giesecke gesammelt, von Simiutak, Kassigiengoit, Ujordlersoak. Die ersteren beiden sind schwärzlich aschgrau, die Farbencontraste sind kaum wahrzunehmen, aber man orientirt sich leicht, vorzüglich in der Varietät von Simiutak. Sie ist von zahlreichen vollkommen ebenen Krystallschaalen parallel der Basis durchsetzt, auf welchem silberweifser Glimmer liegt; die zwischen zwei solchen Lagen befindlichen Theile der Individuen zeigen keine Theilbarkeit in dieser Richtung. Auch die nach der Längsfläche ist in flachmuschligen Bruch aufgelöst.

5. Fahlun.

Der sogenannte harte Fahlunit von Erik Matts Grube in Fahlun ist im Ganzen licht gelblichbraun, und nur stark durchscheinend. Die Krystallschaalen nach den Endflächen sind der Theilbarkeit ähnlich, nur Spuren erscheinen nach der Längsfläche ∞ $\breve{D}$, doch reichen beide zur Orientirung hin. Ich sammelte die Stücke, welche zur Untersuchung

Digitized by Google

dienten, in Gesellschaft meines verehrten Freundes des Hrn. Robert Allan im Jahre 1825 auf der Halde jener Grube, nebst lehrreichen Exemplaren der grünen und der dunkelbraunen Fahlunite, von denen insbesondere die ersteren oft einen Kern von dem braunen Cordierit umschliefsen.

II. Vergleichung der Farben.

Die Vertheilung der drei einzelnen Farbentinten im Cordierit, so wie dieses Verhältnifs an den farbigen Krystallen überhaupt, ist so wunderbar, dafs es natürlich wird bei jeder neuen Beobachtung einige Vergleichungen darüber anzustellen.

Wir sehen vor dem Löthrohre kleine amorphe Glasperlen durch Eisenoxyd ($\dddot{F}e$) gelb, durch Eisenoxydul ($\dot{F}e$) grün, durch Manganoxyd ($\dddot{M}n$) violblau, durch Manganoxydul ($\dot{M}n$) ungefärbt. Sie sind die Träger der Farbenerscheinung; die letztere darf als specifisch für die Oxyde betrachtet werden; dafs sie nicht absolut oder unveränderlich ist, zeigt die Farbenverschiedenheit eines jeden einzelnen Oxydes in den Combinationen mit verschiedenen anderen Körpern.

Eisenoxydul mit Schwefelsäure und Wasser ist berggrün in Eisenvitriol ($\dot{F}e\ddot{S}+6\dot{H}$), wenn auch mit drei verschiedenen wenig abweichenden Schattirungen nach den drei senkrecht aufeinander stehenden Elasticitätsaxen; es ist gelblich im Spatheisenstein ($\dot{F}e\ddot{C}$) mit Kohlensäure.

Die drei geringen Abweichungen der Farben im Eisenvitriol sind im Vivianit ($\dot{F}e^2\ddot{P}+12\dot{H}$) an der Verbindung mit Phosphorsäure und Wasser zu einem glänzenden Beispiele des Trichroismus gesteigert, indem die augitische Queraxe *CC'*, Fig. 7, Taf. I, berlinerblau, die Normale *BB'* gräulich, und die Hauptaxe *AA'* bräunlich olivengrün erscheint.

Schwefelsaures Manganoxydul mit Wasser ($\dot{M}n\ddot{S}+5\dot{H}$) ist blafs rosenroth. Das rhomboëdrische kohlensaure Manganoxydul ($\dot{M}n\ddot{C}$) ist dichromatisch, die Basis, also auch Linien wie *BB'* und *CC'*, sind rosenroth, die Axe heller, mehr fleischroth.

Digitized by Google

Combinirt man die Farben in der angegebenen Folge, so ist nach der Tiefe der Töne geordnet:

	1. Vivianit.	2. Mangancarbonat.	3. Cordierit.
CC'	berlinerblau;	rosenroth;	röthlich berlinerblau;
BB'	gräulich olivengrün;	rosenroth;	bläulichweifs;
AA'	bräunlich olivengrün;	blafs fleischroth;	gelblichweifs.

Dafs für *CC'* Berlinerblau und Rosenroth das röthliche Berlinerblau in 3 geben, ist wohl für sich klar. Die Farben selbst wurden in dem ordinären Felde der dichroskopischen Loupe verglichen.

Das Grünlichgrau und Rosenroth von *BB'* in 1 und 2 läfst für 3 ein blasses Bläulichgrau, oder bei gröfserer Durchsichtigkeit Bläulichweifs übrig, da sich Rosa und Grün zu Weifs oder Grau neutralisirt, wie man dieſs leicht durch Aufeinanderlegen von farbigen Gläsern oder Farbenmischungen zeigen kann. Blafsrosenroth und Blafsgrün sind ja auch die äufsersten verschwimmenden Tinten der Newton'schen Ringe. Rosenroth selbst ist aber mehr ein bläuliches als ein gelbliches Roth.

Für *AA'* ist gar kein Blau mehr übrig, die beiden Farben in 1 und 2 neutralisiren sich also zu einem hellen Gelblichgrau oder Weifs, das in tieferen Tönen, wie bei den finnländischen Varietäten, sich an ein röthliches Nelkelbraun anschliefst.

Die drei Species, aus höchst verschiedenartigen Mischungen bestehend, sind hier in den Stellungen verglichen, wie man sie in krystallographischer Beziehung zu betrachten gewohnt ist, wenn auch ihre Formen zu drei verschiedenen Krystallsystemen gehören. Folgerungen aus dieser Vergleichung würden noch wenig begründet erscheinen, doch ist die Thatsache zu auffallend, als dafs sie unberücksichtigt vorübergehen sollte. Sie mufs im Gegentheil zu ferneren genauen Untersuchungen durchsichtiger farbiger, besonders pleochromatischer Krystalle einladen, die uns als ein wichtiger Beitrag zu den Forschungen nach Form und Gröfse der färbenden Theilchen erscheinen, seit Newton der Gegenstand mannigfaltiger Bestrebungen so vieler der gröfsten Physiker.

Digitized by Google

Ein abgeändertes Verhältnifs der Oxyde und Oxydule bringt das Grau so mancher Varietäten hervor, z. B. der grönländischen von Simiutak, wie denn auch überhaupt in den meisten die Beimischung von Grau nicht zu verkennen ist; endlich giebt ein Uebermaafs der Oxyde die braune Farbe des harten Fahlunits.

III. Die Pseudomorphosen.

Der *Cordierit* Haüy's, erst als Seltenheit als *Iolith* vom Cap de Gata in Spanien von Werner bestimmt, dann von Cordier unter dem Namen *Dichroit* genauer beschrieben, auch als *Luchssapphir* oder *Wassersapphir* unter den Ceyloner Edelsteinen angetroffen, wurde auch später unter mancherlei Verhältnissen wiedergefunden und mit mancherlei Namen belegt, wie der *Peliom* von Bodenmais in Baiern, der *Steinheilit* aus Finnland, der *harte Fahlunit* von Fahlun und andere.

Viel verbreiteter noch sind die Localitäten, an welchem die Reste dieser Species im pseudomorphen Zustande angetroffen werden, wenn man zu diesen, wie ihre genaue Betrachtung fordert, den *Pinit*, den *Fahlunit* und den *Weissit*, den *Bonsdorffit* oder *wasserhaltigen Iolith*, den *Gigantolith*, den *Chlorophyllit*, den *Praseolith* und den *Esmarkit*, endlich vielleicht den *Oosit* rechnet, die nun einzeln betrachtet werden sollen.

Zum Verständnifs von Pseudomorphosen ist es jederzeit unerläfslich, die Mischungsverhältnisse der ursprünglichen Species und der neu gebildeten Körper im Auge zu behalten.

Rammelsberg hat als »Uebersicht der Mischung des Cordierits Bisilicate von Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden mit Thonerde- und Eisenoxydsilicat; Berzelius zwei Drittel kieselsaure Talkerde mit Drittel kieselsaurer Thonerde.«

Nach der Formel, die Berzelius nach v. Bonsdorff's Analyse des Cordierits von Orrjärfvi mittheilt, ist die Mischung

Digitized by Google

$$2(\dot{Mg}^3\,\dot{Fe}^3)\,\ddot{\ddot{S}}i + 5\,\ddot{\ddot{A}}l\,\ddot{\ddot{S}}i$$

und die des harten Fahlunits

$$2\,\dot{Mg}^3\,\ddot{\ddot{S}}i^2 + 3(\ddot{\ddot{A}}l\,\ddot{\ddot{F}}e)\,\ddot{\ddot{S}}i$$ [1]),

v. Kobell schreibt eine frühere Formel

$$3(\dot{Mg}^3,\ \dot{Fe}^3)\,\ddot{\ddot{S}}i^2 + 8\,\ddot{\ddot{A}}l\,\ddot{\ddot{S}}i;$$

Gerhardt dagegen die Formel von Stromeyer und von Bonsdorff

$$(\dot{Mg}^3,\ \dot{Fe}^3,\ \dot{Mn}^3)\,\ddot{\ddot{S}}i + \ddot{\ddot{A}}l\,\ddot{\ddot{S}}i^2$$

Die letztere stimmt besser mit der Analyse und zeigt Silicate der Talkerde, des Eisen- und Manganoxyduls, mit Thonerdebisilicat, wogegen Rammelsberg nur das zu erinnern findet, dafs die schwächere Basis der Thonerde mit mehr Säure verbunden seyn soll als die stärkere. Vielleicht aber ist gerade aus einer solchen Anomalie manche Veranlassung zu dem so häufigen Vorkommen von Pseudomorphosen abzuleiten.

1. Fahlunit.

Unter den Fahlunit oder Triklasit genannten Mineralien trifft man verschiedene Farbenabänderungen an. Zwei der ausgezeichnetsten, von denen ich im Jahre 1825 auf der Halde der Erik Matts Grube mehrere Stücke sammelte, sind die eine dunkel lederbraun, die andere grünlichgrau ins Lauchgrüne.

Die erste Varietät zeigt ziemlich regelmäfsige sechsseitige Querschnitte der in talkigen Schiefer eingewachsenen Massen, die aber gänzlich amorph, ohne Spur von eigenthümlicher Krystallisation erscheinen. Die Gestalt der sechsseitigen Prismen ist deutlich von der Endfläche senkrecht auf die Axe begränzt. Es sind keine Granatoide. Diefs macht wenigstens für diesen Fall Breithaupt's Annahme einer Pseudomorphose nach Granat [2]) unstatthaft. Auch die für den Cordierit so charakteristischen Krystallschaalen sind in paralleler Lage in der Pseudomorphose noch übrig geblie-

1) Löthrohr, 4. Auflage, S. 205.
2) Poggendorff's Ann. 1843, Bd. LX, S. 594.

Digitized by Google

ben. Man beobachtet sie nur in der einzigen Richtung senkrecht auf die Axe der sechsseitigen Prismen.

Eine zweite Varietät ist die grüne. Sie kommt in gröfseren Stücken vor als jene, und bildet häufig die äufsere Hülle über den braunen, sogenannten harten Fahlunit, und zwar dergestalt, dafs alle Eigenthümlichkeiten der letzteren in dem ersteren wieder gefunden werden, Lage der unvollkommenen Krystallschaalen, eingewachsenen Glimmerblättchen, der unebene Bruch, so dafs kein Zweifel übrig bleiben kann, dafs der Fahlunit hier aus dem Cordierit entstanden sey.

Eine dritte sehr seltene Varietät ist die krystallisirte, von der Lovisegrube. Ich bewahre ein Stück derselben als ein werthvolles Andenken, das mir Berzelius selbst damals mittheilte. Die Form ist genau das zwölfseitige Prisma mit Winkeln von nahe 150°, wie es so manche Cordierit-Varietäten zeigen. Die Krystalle sind mit Bleiglanz verwachsen, so wie der finnländische und baierische Cordierit mit verschiedenen Schwefelmetallen.

Nach Graf Trolle-Wachtmeister's Untersuchungen [1]) gilt für alle drei Varietäten die Formel

$$(\dot{M}g^3, \dot{M}n^3, \dot{K}^3, \dot{N}^3, \dot{F}e^3)\,\ddot{S}i^2 + 3(\ddot{A}l\ddot{F}e)\,\ddot{S}i + 6\dot{H}.$$

Die Abweichungen in den Bestandtheilen nach Procenten vom Cordierit sind unbedeutend bis auf die Aufnahme des Wassers und einer geringen Menge von Alkalien, Kali und Natron.

Auch an dem Bodenmaiser Cordierit bemerkt man stellenweise die Veränderung zu einem weichen grünlichgrauen Fahlunit.

Unter den von Giesecke aus Grönland mitgebrachten Mineralien verdient ein Stück von Ujordlersoak, in dem K. K. Hof-Mineraliencabinete, als besonders merkwürdig hervorgehoben zu werden. Es besteht aus krystallinischem Cordierit, blau, halbdurchsichtig, mit deutlichem Trichroismus.

Darin finden sich eingewachsen, und scharf an dem ersten abschneidend, zum Theil von ebenen Flächen begränzt,

1) Rammelsberg, S. 227. Poggendorff's Ann. 1830, Bd. XVIII, S. 123.

Digitized by Google

grünlichleberbraune Massen, ähnlich dem gewöhnlichen Fahlunit. Sie sind nur schwach durchscheinend, ohne Uebereste von Krystallschaalen, durchaus mit flachmuschligem Bruche. Es hat nicht das Ansehen, als ob sie aus der Pseudomorphose des ersteren hervorgegangen wären: doch sind sie bestimmt pseudomorph, im Innern zum Theil hohl und gänzlich unkrystallinisch. Ich kann sie jetzt nur als räthselhaft bezeichnen, ohne im Stande zu seyn eine annehmbare Ansicht über den Vorgang der Veränderung zu geben. Vielleicht schliefsen sie, wie der Gieseckit, Liebenerit, an den Nephelin und Eläolith an, deren Mischung mit den hier betrachteten Körpern selbst sehr viele Analogie zeigt. Doch fehlen auch dazu die nothwendigen chemischen Daten für diese grönländische Varietät.

2. Weissit.

Der schalige Triklasit Hausmann's, mit dem gewöhnlichen Fahlunit auf Erik Matts Grube in Fahlun vorkommend, unterscheidet sich kaum davon nach der Beschreibung, die überhaupt keine charakteristischen Daten bietet. Krystallsystem, zwei- und eingliedrig, ist nicht genau beobachtet, Theilbarkeit undeutlich, Farbe grau, ins Braune, Strich weifs, $G = 2{,}8$.

Ein Stück von dem schaaligen Triklasit, den ich 1825 auf der Halde von Erik Matts Grube fand, und das übrigens ganz mit dem Weissit übereinstimmt, zeigt deutliche übereinander liegende Schichten, den ursprünglichen Krystallschaalen des Cordierits entsprechend, ziemlich senkrecht auf die Axe eines sechsseitigen Primas, dessen Querschnitt noch deutlich erkennbar ist, wenn auch von eigentlichen Krystallflächen durch den Fortschritt der Pseudomorphie nicht mehr die Rede seyn kann.

Die chemische Formel von Graf Trolle-Wachtmeister ist

$$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3, \dot{M}n^3, \dot{K}^3, \dot{N}a^3)\,\ddot{S}i^2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i^2\ ^1).$$

1) Hartmann, Bd. I, S. 546. Poggendorff's Ann. Bd. XIII, S. 371. Bd. XIV, S. 190.

Digitized by Google

Die 3,2 Procent Wasser werden für unwesentlich gehalten, ferner ist gegenüber von den Cordieriten sowohl als den übrigen Pseudomorphosen, die Kieselerde im Uebermafse vorhanden, wogegen aber auch schon eine gröfsere Menge Kali und Natron 4,78 (4,10 und 0,68) hinzugekommen ist. Man wird den Weissit ohne Fehler als hierher gehörig betrachten können.

3. Bonsdorffit.

Das von v. Bonsdorff unter der Bezeichnung eines Dichroits mit zwei Atomen Wasser, von den Biskopsåkern bei Åbo beschriebene und analysirte Mineral, von Thomson *Hydrous Jolite or Bonsdorffite* genannt, schliefst sich gewifs natürlich hier an mit seiner Formel

$$(\dot{Mg}^3, \dot{Fe}^3)\,\dddot{Si}^2 + 3\dddot{Al}\dddot{Si} + 2\dot{H},$$

die aufser dem Wasser ganz dieselbe ist, wie die für den harten Fahlunit.

Es kommt nach v. Bonsdorff in Begleitung eines hellen blättrigen grauen Cordierits in einem röthlichen Granite vor und ist auch selbst vollkommen blättrig, senkrecht gegen die Axe der an demselben zu beobachtenden sechsseitigen Prismen mit abgestumpften Kanten. Also deutlich die Krystallschaalen, wie sie an andern Varietäten der Cordierite und ihren Pseudomorphosen vorkommen. Gewässerte und wasserlose Mineralien, von übrigens gleicher chemischer Formel, in Granit eingewachsen, bilden allerdings, wie v. Bonsdorff bemerkt, eine sonderbare Erscheinung. Aber durch die pseudomorphe Bildung des einen aus dem andern wird die Epoche der Bildung und nachfolgenden Veränderung des Gesteines angedeutet.

Ein Bonsdorffit von Orrjärfvi, von Krantz an das K. K. Hof-Mineraliencabinet eingeschickt, zeigt die augitische Form eines unter etwa 117° nach der kurzen Diagonale schiefen rhombischen Prismas von etwa 116°, mit der Längsfläche. Ob es hierher gehört, obwohl sich die Beschaffenheit der Masse der der dunkel grünlichgrauen Fahlunite nähert, oder ob er nach einer andern Species pseudomorph

Digitized by Google

gebildet ist, darüber wage ich aus Mangel an Untersuchung keine bestimmte Meinung zu bilden. Auch der Lindseyit von derselben Localität und Quelle, von dem ich weder Autor noch Beschreibung anzuführen vermag, in vielflächige, wahrscheinlich pseudomorphe Krystalle in Kupferkies eingewachsen, ist von dieser Varietät nicht zu unterscheiden.

4. Pinit.

Die Formen des Pinits sind längst als zwölfseitige Prismen mit Winkeln von 150° beschrieben worden, aber mit der Eigenthümlichkeit, dafs zwei senkrecht aufeinander stehende Flächenpaare mehr ausgedehnt sind als die anderen. Haüy erwähnt sie als *Var. semialterne*, aus dem Departement von Puy de Dôme, doch immer in Bezug auf das regelmäfsige sechsseitige Prisma als Primitivform. Dagegen streitet nun die beobachtete Symmetrie, denn diese deutet weder auf das rhomboëdrische, noch auf das pyramidale Krystallsystem.

Ein Stück, von Hrn. Dr. Baader für das Montanistische Museum erkauft, zeigt die Form Fig. 8, Taf. I, an der Niemand die orthotype Symmetrie und die Uebereinstimmung mit den Cordierit-Krystallen verkennen wird. Die rechtwinkligen Flächen sind die Querfläche $\infty \breve{D}$ und die Längsfläche $\infty \bar{D}$. Das K. K. Hof-Mineraliencabinet besitzt sehr reichhaltige und lehrreiche Reihen von Pinitvarietäten von mehreren Fundorten, Schneeberg, Auvergne und anderen, die sämmtlich denselben Charakter der Formen zeigen.

Auch die Krystallschaalen des Cordierits sind in manchen Piniten übrig geblieben. Sie zertheilen die Prismen des letzteren in Blätter senkrecht auf die Axe, die nicht weiter wirkliche Theilbarkeit gestatten. Haüy hat sie als *Pinite stratiforme*. Das oben beschriebene Stück Cordierit von Haddam hatte zum Beweis der Aehnlichkeit in dieser Beziehung den Zettel: »*Jolite allied to Pinite.*«

Die Pinite von St. Pardoux, Auvergne, im K. K. Hof-Mineraliencabinet, zeigen diese Krystallschaalen nicht, sie sind ganz dicht; dagegen zeigen sie entzwei gebrochen im

Digitized by Google

Innern einen von der Umgebung verschiedenen, wie aus gröberen Gemengtheilen bestehenden Kern. Desto ausgezeichneter sind die Schaalen an der rothen grofsblättrigen Pinitvarietät von Schneeberg. Selbst der Strich ist stark von Eisenoxyd geröthet, ein Beweis einer sehr weit vorgeschrittenen Veränderung, während andere Varietäten noch grünlich grau sind. Der damit zusammen verwachsene Glimmer ist nach der optischen Untersuchung zweiaxig. Man kann wohl ohne Fehler auf einen bedeutenden Kaligehalt desselben schliefsen.

Blum [1]) beschreibt eine Pseudomorphose von Glimmer nach Pinit aus der Gegend von Heidelberg. Diefs ist eine Fortsetzung des Veränderungs-Processes, dem der Cordierit unterlag, aber so weit fortgeführt, dafs nun die Masse neuerdings Gestalt gewinnt und sich zu einer wirklichen Species ordnet. Diese Pinite werden in grobkörnigem Ganggranite, die ausgezeichnetsten mit Quarz in der Nähe des Granit-Nebengesteines angetroffen.

Auch Haüy beschreibt das Innere der Pinitkrystalle der Länge nach faserig, so wie die nach Freiesleben von Blum angeführten pinitartigen Pseudomorphosen von Hinterhermsdorf bei Schandau und die von Ficinus analysirten Säulenglimmer von Neustadt bei Stolpe wohl hierher zu zählen sind.

Die Formel des Pinits ist [2])

$$(\dot{K}, \dot{M}g, \dot{F}e)\,\ddot{S}i + \dot{\ddot{A}}l\,\ddot{S}i.$$

Eine bedeutende Menge Kali ist fortschreitend in Vergleich mit Fahlunit hinzugetreten, aber dagegen wieder das Wasser zum Theil verschwunden; in der Formel gänzlich. v. Kobell's Formel

$$(\dot{K}a^3\,\dot{M}g^3\,\dot{F}e^3)\,\ddot{S}i + 3\dot{\ddot{A}}l\,\ddot{S}i$$

würde der des Cordierits noch näher stehen. Rammelsberg vergleicht die erstere mit jener des Labradors.

Unter dem Namen Pinit von Bodenmais mit Perlglim-

1) Die Pseudomorphosen des Mineralreiches, S. 28.
2) Rammelsberg, II, S. 61.

Digitized by Google

mer erhielt Dr. Baader eine ausgezeichnete Pseudomorphose nach Cordierit.

Die Krystallschaalenflächen sind eben so nahe an einander liegend, wie bei den Cordieriten von Haddam; doch zeigen sie, wenn auch etwas glänzend, kaum Spuren von Glimmer; dagegen findet man auch wie Gigantolith, Chlorophyllit etwas Glimmer in den Richtungen der verschiedenen der Axe parallelen Flächen. Es sind diminutive Gigantolithe. Die Farbe ist ein schmutziges Olivengrün, die Durchsichtigkeit beträchtlicher als selbst bei den helleren Fahluniten. Einzeln eingewachsenen Partien sind noch unveränderter halbdurchsichtiger Cordierit, aber von blafs bräunlicher Farbe, dem harten Fahlunit sich nähernd. Die Grundmasse ist ein Gemenge aus Quarz, Chlorit, einaxigem, theils weifsem, theils dunkelbraunem und zweiaxigem Glimmer. Hin und wieder sind gröfsere Blätter derselben wahrzunehmen, besonders der weifse zweiaxige besitzt einen starken Perlmutterglanz.

5. Oosit.

Aus dem Feldspathporphyr im Thale der Oos bei Geroldsau in Baden, von Marx benannt [1]). Ein nur wenig bekanntes Mineral, welches dem Pinit ähnlich beschrieben wird, übrigens in sechs- und zwölfseitigen Prismen krystallisirt vorkommen soll, schneeweifs, undurchsichtig, zerbrechlich. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar.

Vielleicht reiht sich dieses Mineral richtiger hier an, als dem Nephelin, welchem ich es nach der Angabe der Form und dem Vorkommen nähern zu sollen glaubte [2]).

6. Gigantolith.

Die zwölfseitig prismatische Form, die deutlichen sehr ausgedehnten Krystallschaalen, in welche die grofsen gestalteten Massen des Gigantoliths gesondert werden können, sind eben so viele Daten, welche an die Beschaffenheit der Cor-

1) Hartmann, Handbuch, Bd. II, S. 850.
2) Handbuch, S. 531.

Digitized by Google

Cordieritvarietäten erinnern. Der Fundort ist Tammela in Finnland, und sie sind daselbst begleitet von weifsem zweiaxigem Glimmer, schwarzem Turmalin, der in den dünnsten Splittern wie der von Haddam ein sehr dunkles Seladongrün und ganz blasses Nelkenbraun zeigt; endlich liegt Chlorit auf den Krystallflächen. Die Gigantolithe sind übrigens mit grobkörnigem Quarz verwachsen. Nordenskjöld beschreibt die Prismen als zwölfseitige, mit Winkeln von 148° und 152° [1]).

Die mannigfaltigen Gigantolithvarietäten des K. K. Hof-Mineraliencabinettes schliefsen als verbindende Glieder an die Pinite, Fahlunite und Chlorophyllite. Sie sind zum Theil dicht im Bruche, häufig auch mit Glimmerblättchen, nicht nur auf der Endfläche, sondern auch auf den verschiedenen Säulenflächen stellenweise überkleidet.

Graf Trolle-Wachtmeister's Formel [2])

$$(\dot{M}g, \dot{M}n, \dot{K}, \dot{N}a, \dot{F}e)\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{H}$$

reiht sich ebenfalls sehr natürlich zwischen die Fahlunit- und Pinitformeln ein. Am meisten dem Gigantolith analog (nebst dem gleich zu erwähnenden Chlorophyllit) sind die Vorkommen pinitähnlicher Mineralien im Lisenz-Thale in Tirol und bei Altalbenreuth und bei Kaplitz in Böhmen. Ich fand die letztere Localität, oder vielmehr bei einer raschen Fahrt Stücke an der Strafse im Herbste 1820, konnte damals nur wenige Stücke vorzüglich von dem Andalusite mitnehmen, und es gelang mir seitdem nicht, weder selbst wieder hinzukommen, noch auch Andere zur Forschung in der Gegend zu veranlassen.

7. Chlorophyllit.

Die von Jackson beschriebene Varietät von Neals mine, Unity, Maine, zeigt ziemlich dünne, mit glänzenden Glimmerblättchen belegte zahlreiche Krystallschaalen, wie sie früher im Cordierit anzutreffen waren. Bessere Gegenstücke

1) Berzelius, Jahresbericht XXII, 2, S. 206. *Acta Soc. Sc. Fenn., I, p.* 377.

2) Rammelsberg, I, p. 256.

Digitized by Google

im unveränderten Cordierit selbst kann man nicht sehen, als die von Haddam in Connecticut, daher man denn dort längst auf die nahe Verwandtschaft von Cordierit und Pinit aufmerksam war. Auch auf den zwölf Seitenflächen liegen einzelne Glimmerblättchen, das Innere ist manchmal dicht, Fahlunit ähnlich im Bruche, manchmal aber auch blättrig, wobei die einzelnen Blättchen verschiedene Lage besitzen.

Hin und wieder trifft man auch noch im Innern, in der ursprünglichen Stellung den unveränderten Cordierit. Dana sagt von dem Chlorophyllit: »er bricht mit Iolith in Granit, und scheint durch die Veränderung des Ioliths zu entstehen [1]).«

Ferner: »das nämliche Mineral kommt mit Iolith zu Haddam in Connecticut vor, und ist Pinit genannt worden.«

Se. Excellenz der K. K. Herr Hofkammer-Vice-Präsident Ritter von Hauer besitzt einen von diesen sogenannten Pinit-Krystallen von Haddam, der ihm von dem vormaligen K. K. Generalkonsul in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Baron von Lederer, eingeschickt worden war, und der zu ausgezeichnet ist, als dafs er hier sollte mit Stillschweigen übergangen werden. Er zeigt die Gestalt eines zwölfseitigen Prismas, aber man kann leicht die orthotype Symmetrie in der Austheilung der Flächen erkennen, wenn man die breitesten als die Längsflächen nimmt. Er ist $2\frac{1}{2}$ Zoll hoch, und hat $2\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser zwischen den beiden Längsflächen $\infty\breve{D}$, zwischen den Prismenflächen ∞O aber 3 Zoll. An beiden Enden ist er durch ebene Bruchflächen begränzt, welche das Ansehen von Theilungsflächen haben, weil sie mit Glimmerblättchen, in paralleler und genau gegen die Prismenflächen senkrechter Lage, belegt sind. Aber diese Richtung geht nicht durch die ganze Masse hindurch. Sie entspricht nur den auch schon bei dem noch frischen Cordierit von Haddam zu beobachtenden Krystallschaalen in der Richtung der Endfläche, und

1) *System of Mineralogy*, 2. *Ed.*, *p.* 306.

Digitized by Google

läfst sich leicht an den zahlreichen parallelen Streifen auf den Seitenflächen erkennen. Was noch zuletzt zwischen diesen Flächen durch Pseudomorphose ersetzt wurde, zeigt die parallel blättrige Structur nicht, sondern die Glimmerblättchen liegen in allen Richtungen unregelmäfsig durcheinander. Zuweilen haben sie den Prismenflächen parallele senkrechte Lagen gegen die Endfläche. Aber auch im Innern der grofsen, ehemaligen Cordieritkrystalle nimmt man besonders gegen die Mitte zu kleine Unterbrechungen und unregelmäfsige Lagen der grünen und weifsen Glimmerblättchen wahr.

Einzeln untersucht zeigen die letztern eine einzige optische Axe, sie fallen also in die Abtheilung der Chlorite oder einaxigen Glimmer. Ihre Einreihung in die einen oder die andern ist nicht leicht, da man in der neuesten Zeit bei geringen Unterschieden in den naturhistorischen Eigenschaften die kleinsten Abweichungen in den Formeln benutzte, um neue Species zu benennen. Die für den Chlorophyllit gefundene Formel stimmt aber bei ihrem grofsen Alaunerdegehalt mit keinem der Chlorite, wogegen der Wassergehalt gegen den Magnesiaglimmer angeführt werden kann. Möglich ist es, dafs man es hier mit einem Gemenge aus den beiden zu thun hat, die sich durch das fleckige Grün und Weifs unterscheiden.

Die weifsen Theile sind nicht oder wenig biegsam, und daher mehr dem Glimmer beizuzählen. Auch geben sie in der Glasröhre kein Wasser, wie die dickern grünen Theile, die zugleich gelblich, oxydirt, werden. Die ganz dunkelgrünen, hin und wieder eingewachsenen Partieen zeigen etwas mehr Biegsamkeit.

Die Formel für den Chlorophyllit ist nach Jackson's Analyse

$$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3 \ddot{Si}^2 + 3\dddot{Al}\ddot{Si} + 2\dot{H}$$

im nächsten Zusammenhange mit den im Vorhergehenden gegebenen Daten für die anderen hierher gezählten Körper.

Digitized by Google

8. Esmarkit.

Erdmann beschrieb und analysirte dieses bei Bräkke, im Kirchspiele Bamla bei Brevig in Norwegen, vorkommende Mineral. Seine Formel ist

$$(\dot{Mg}^3, \dot{Fe}^3, \dot{Mn}^3)\,\ddot{Si}^2 + 3\ddot{Al}\ddot{Si} + 3\ddot{H}$$

nur durch den Wassergehalt von der des Chlorophyllits unterschieden, wohin Dana auch den Esmarkit zählt.

Ueber die Formel dieser Varietät bemerkt Berzelius [1]), dafs man nach ihr das Mineral als »wasserhaltigen Dichroit« oder als »Fahlunit mit dem halben Wassergehalt des letztern« betrachten könne.

Die manchmal grofsen Krystalle mit abgerundeten Ecken und Kanten scheinen prismatisch zu seyn; sie sind meistens mit einer Glimmerhaut bekleidet, haben einen deutlichen Durchgang rechtwinklig gegen die Hauptaxe — die Krystallschaalen — auf diesen schwachen Perlmutterglanz. Der Längenbruch uneben und fettglänzend. H = 3,0....4; G = 2,709.

Das K. K. Montanistische Museum besitzt ein von Hrn. Bergrath Russegger dargebrachtes Stück Esmarkit. Die Substanz erscheint ganz dicht grünlichgrau, schwach durchscheinend, aber in deutlichen sechsseitigen Prismen in Quarz eingewachsen. Die Fläche senkrecht auf die Axe, die Reste der Krystallschaalen sind zahlreich, aber unterbrochen, ähnlich dem Erscheinen an den dunkelbraunen Fahluniten von Erik Matts Grube. Nebst dem Quarz ist er von grünlichgrauem einaxigen Glimmer und etwas Rutil begleitet.

9. Praseolith.

Dieses Mineral ist ebenfalls pseudomorph nach Cordierit gebildet. Ein Stück, von Hrn. Dr. Baader für das K. K. Montanistische Museum erkauft, zeigt noch im Innern einen vollkommen frischen unveränderten blauen Kern der ursprünglichen Species mit allen ihren Eigenthümlichkeiten des Trichroismus. Die Querdiagonale ist fast gleich im Blau

1) Jahresbericht, XXI, 2, S. 175.

Digitized by Google

mit der Längsdiagonale, welche schön, aber nicht sehr dunkel ist; die Axe ist ganz ungefärbt.

Nach Berzelius [1]) beschreibt Erdmann [2]) die Krystalle dieses Minerals, welches vom Pastor Esmark ebenfalls bei Bräkke in Norwegen entdeckt wurde, als unregelmäfsige vierseitige Prismen, die jedoch oft sechs-, acht- und zwölfseitig erscheinen. Die Kanten und Ecken abgerundet, gleichsam geflossen. Man kann in allgemeinen Ausdrücken, und von krystallographischen Bestimmungen abstrahirend, auch die Cordieritkrystalle, aus welchen der Praseolith hervorgegangen ist, nicht besser beschreiben.

Die lauchgrüne Masse selbst ist ungemein den grünen dichten Fahlunitvarietäten ähnlich, auch das Gewicht 2,754 und die Härte zwischen 3,0 und 4,0 stimmen. Die Formel

$$(\dot{M}g^8\,\dot{F}e^3\,\dot{M}n^1)\,\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + 3\dot{H}$$ nebst

wenig Pb, Cu, Ca, Co und Ti schliefst sich vornehmlich an die Gerhardt'sche Cordieritformel an, mit Ausnahme der Verdoppelung des zweiten Gliedes nebst dem Hinzutritt von Wasser.

IV. Die Pseudomorphosen im Allgemeinen.

Berzelius zählt in der neuesten vierten Auflage der »*Anwendung des Löthrohres*« Pinit, Fahlunit, Gigantolith, Esmarkit, Weissit und den Praseolith nach einander auf.

Dana bemerkt im Allgemeinen: »Es ist wahrscheinlich, dafs sowohl der wasserhaltige Iolith von Bonsdorff, als auch der Chlorophyllit durch die Veränderung des Ioliths entstanden sind, und die sechsseitige Form der Krystalle mag von dem ursprünglichen Iolith herrühren, anstatt wirkliche Krystallisation der Hydrate zu seyn. Gigantolith, Pinit und Fahlunit mögen auch veränderte Formen von andern Mineralien seyn, und wahrscheinlich von Iolith.«

Hr. Dr. Tamnau äufserte Ansichten in Bezug auf diese Pseudomorphie, während ich im verflossenen Sommer das

1) Jahresbericht, XXI, 2, S. 173.

2) *K. V. Acad. Handl.*, 1840.

Digitized by Google

Vergnügen seines Besuches genofs, welche eben diese Richtung hatten. Ich beklage, nicht mehr ihre ganze Ausdehnung in der Erinnerung bewahrt zu haben, um sie hier vollständig wiederzugeben.

Obwohl also die Hauptidee der Pseudomorphie nach Cordierit keine neue ist, so schien mir doch eine Zusammenstellung der Beobachtungen und Nachweisung einiger wichtiger Thatsachen wünschenswerth.

Der Gang derselben ist etwa wohl folgender gewesen. Ursprünglich ist der Cordierit, zugleich mit Schwefelmetallen gebildet, durch einen katogenen Procefs, ein Fortschreiten in elektropositiver, reductiver Richtung, unter stetigem Druck, der Temperatur angemessen.

Der braune harte Fahlunit beurkundet durch seine Farbe verhältnifsmäfsig gegen gleichen Druck erhöhte Temperatur, welche die höhere Oxydation der Metalle beförderte.

Aber beide, blaue und braune Cordierite, werden durch veränderte geognostische Stellung einer andern Veränderung ihrer Mischung eröffnet, wenn bei vermindertem, doch bedeutendem Drucke, Feuchtigkeit auf sie wirkt. Sie nehmen Wasser zum Theil mit neu zugeführten *alkalischen* Bestandtheilen auf. Es ist ein *relativ anogener* Procefs, der sich in der Verbindung mit dem elektronegativen Wasser kund giebt; höhere Oxydation der Metalle findet jedoch nicht Statt, ja das Oxyd des harten Fahlunits wird selbst wieder theilweise zu Oxydul reducirt, so dafs stets die *absolut katogene* Richtung der Veränderung ersichtlich bleibt. Endlich treten in den aus der vorhergehenden Epoche amorph zurückgebliebenen Massen neue krystallinische Anordnungen ein.

Sie erscheinen als Glimmerarten. Der Wassergehalt vermindert sich wieder, vielleicht manchmal durch einfaches Austrocknen, an manchen Orten gewifs durch einen neuen katogenen Fortschritt.

Das Studium der einzelnen Varietäten giebt auch die Stellung im Systeme an die Hand. Das lehrreichste ist wohl, alle im Anhange zu Cordierit aufzuführen. Doch

Digitized by Google

wünscht man nicht immer zu classificiren, was einst gewesen ist, sondern den gegenwärtigen Zustand. Dann erhält wohl der amorphe Fahlunit seinen Platz in der Ordnung der Steatite, nebst dem Bonsdorffit, Weissit, Esmarkit, Praseolith, Gigantolith, wenn der Glimmer noch nicht zu sehr ausgebildet ist. Zum einaxigen Magnesiaglimmer reiht man den Chlorophyllit, zum zweiaxigen Kaliglimmer wohl am besten den Pinit.

Wenn man unter den oben angeführten Formeln die von Jackson's Chlorophyllit [1])

$$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3)\,\ddot{S}i^2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{H}$$

zum Grunde legt und davon die Magnesiaglimmerformel

$$(\dot{K}^3, \dot{M}g^3, \dot{F}e^3)\,\ddot{S}i + (\ddot{A}l, \dot{F}e)\ddot{S}i$$

ohne Berücksichtigung eines Kaligehaltes, der übrigens, im Fahlunit, Pinit und Gigantolith nicht fehlt, abzieht, so bleibt nichts als Kieselerde, Alaunerde und Wasser übrig, in dem Verhältnifs von $\ddot{A}l^2\ddot{S}i^3 + 2\dot{H}$.

Die von Kobell'sche Pinitformel läfst $2\ddot{A}l\ddot{S}i$ zurück.

Man kann diese Formeln wohl mit den Resultaten anderer Arbeiten vergleichen, findet aber kaum eine Erklärung, gegen die sich nicht die gewichtigsten Einwürfe machen liefsen, so lange noch die ursprüngliche Analyse selbst nicht mit der genauen Kenntnifs des pseudomorphen, also zusammengesetzten Zustandes unternommen, und selbst die Mischung des Glimmers noch so unsicher ist, dafs Berzelius in der vierten Auflage des »Löthrohres« gar keine Formel aufführt.

Auch ist in den Alaunerdesilicaten eine grofse Wahl bei geringen Abweichungen der Analysenresultate von Kyanit, Andalusit, Bamlit u. s. w. angefangen bis zu den Hydraten Allophan, Cimolit, Pholerit, Nacrit, Kollyrit und anderen, besonders den mancherlei Arten von Steinmark.

Ich habe daher auch absichtlich neue Berechnungen von Analysen, um möglichst nahe stehende Formeln aus den oft nur unbedeutend abweichenden numerischen Verhält-

1) Dana, p. 506 und p. 558.

Digitized by Google

nissen zu erhalten, nicht vorgenommen, glaube aber durch die Zusammenstellung selbst das Interessante von zusammenhängenden chemischen Forschungen über die benannten Körper hinlänglich angedeutet zu haben.

Der wichtigste Punkt in geognostischer Beziehung ist dabei das Hinzutreten des *Kalis*, der vorzüglich scharf in's Auge gefafst zu werden verdient, weil durch dasselbe die *Bildung des Feldspathes und die des Glimmers* in den ältesten metamorphischen und plutonischen Gebirgsarten bedingt werden kann, nicht durch plötzliches Eindringen, sondern *durch allmäligen Austausch*, vorzüglich *gegen den Kalkgehalt* vieler Bisilicate und der mit denselben zusammen vorkommenden verschiedenen Feldspathspecies.

Das kalireichste unter diesen Mineralien, der Pinit, ist von zweiaxigem Glimmer ebenfalls dem am kalihaltigsten begleitet, als ob bei dem früher gefundenen Rest von Alaunerdesilicaten nur noch das fehlende Kali in der Fortbildung hinzugetreten wäre.

Dafs Veränderungen dieser Art überhaupt in der Natur in einem grofsen Maafsstabe stattfinden, unterliegt wohl keinem Zweifel. Gewifs spielt auch das *Fluor* bei der Bildung der Glimmer eine höchst wichtige Rolle; es giebt vielleicht durch sein Hinzutreten zu der vorhandenen Materie den Anstofs zur Umbildung. Schon im *Amphibol* treffen wir diesen Körper, im *Augit* noch nicht, aber er ist dort nach v. Bonsdorff mit Kalk verbunden, in dem Glimmer steigt er nach H. Rose mit dem Eisengehalt, auch sind die am besten charakterisirten Abänderungen nach demselben die fluorreichsten.

Vielleicht in seiner reinsten Form ist ein solcher Austausch von Kali gegen Kalk durch Berzelius nachgewiesen worden [1]). Der dunkelrauchgraue Feuerstein aus dem Kreidelager von Limhamn in Schonen enthält in 1000 Theilen

Kali 1,17, Kalkerde 1,13,

nebst Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und eine geringe Menge kohlenhaltigen, ohne Rückstand verbrennenden Stof-

1) Jahresbericht, XXI, für 1840, S. 187.

Digitized by Google

fes, der wahrscheinlich die Färbung hervorbringt. Ein ausgegrabenes antikes Feuersteinmesser enthielt in den frischen inneren Theilen

Eisenoxydul und Thonerde 1,2, Kali 1,34, Kalkerde 5,74.

Die weifsliche Rinde desselben, welche sich als Mehl mit einem Messer abschaben liefs:

Kali 3,2, Kalkerde 3,2.

Berzelius bemerkt: »dafs diese Zahlen anzudeuten scheinen, als habe die Verwitterung ihren Grund in einer lang dauernden Einwirkung von einer kalihaltigen Flüssigkeit, welche allmälig die Kalkerde gegen Kali auswechselt.«

Zwischen der weifsen Rinde und dem unveränderten Kern befand sich ein 0,3 bis 0,4 Decimallinien breiter, noch fester, aber schon weifslicher Streifen, der die progressive Wirkung der Verwitterung wahrnehmen liefs.

Zur Uebersicht folgen noch die Formeln, ferner die Resultate einiger Zerlegungen selbst, für die im Vorhergehenden betrachteten Körper. Die pseudomorphen sind nach der Wassermenge in den Formeln geordnet.

I. Cordierit von Orrjärfvi.

$2\,(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3)\,\ddot{S}i^2 + 5\ddot{A}l\ddot{S}i$, Berzelius Löthrohr, S. 205.

$2\,\dot{M}g^3\,\ddot{S}i^2 + 3\,(\ddot{A}l\,\ddot{F}e)\,\ddot{S}i$, harter Fahlunit, Fahlun. Berzelius, ibid.

$3\,(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3)\,\ddot{S}i^2 + 8\ddot{A}l\ddot{S}i$, v. Kobell.

$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3, \dot{M}n^3)\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^2$, Gerhardt.

II. Pseudomorphosen.

1. Fahlunit.

$(\dot{M}g^3, \dot{M}n^3, \dot{K}^3, \dot{N}a^3, \dot{F}e^3)\,\ddot{S}i^2 + 3\,(\ddot{A}l, \ddot{F}e)\,\ddot{S}i + 6\dot{H}$ Fahlun. Trolle-Wachtmeister, Berzelius, Löthrohr.

2. Praseolith.

$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3, \dot{M}n^3)\,\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + 3\dot{H}$, nebst wenig Pb, Cu, Ca, Co und Ti. Bräkke, Erdmann, Berzelius, Löthrohr.

Digitized by Google

3. Esmarkit.

$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3, \dot{M}n^3)\ \ddot{S}i^2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 3\dot{H}$, Bräkke, Erdmann, Berzelius, Löthrohr.

4. Gigantolith.

$(\dot{M}g, \dot{M}n, \dot{K}, \dot{N}a, \dot{F}e)\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{H}$, Tammela, Trolle-Wachtmeister, Berzelius, Löthrohr, Rammelsberg.

5. Bonsdorffit.

$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3)\ \ddot{S}i^2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{H}$, Åbo, v. Bonsdorff, Rammelsberg.

6. Chlorophyllit.

$(\dot{M}g^3, \dot{F}e^3)\ \ddot{S}i^2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{H}$, Nordamerika, Jackson, Dana.

7. Weissit.

$(\dot{M}g^3, \dot{K}^3)\ \ddot{S}i^2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i^2$, Fahlun, Trolle-Wachtmeister, Berzelius, Löthrohr.

8. Pinit.

$(\dot{K}, \dot{M}g, \dot{F}e)\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$, Auvergne, Gmelin, Rammelsberg.

9. Oosit.

Unbekannt.

Digitized by Google

	Cordierit.		Fahlunit.			Praseolith.	Esmarkit.	Gigantolith.	Bonsdorffit.	Chlorophyllit.	Weissit.	Pinit.
	Orrjärfvi.	sogenannter Luchssapphir. Orient.	braungrün	schwarz	krystallisirt	Bräkke.		Tammela.	Åbo.	Maine.	Fahlun.	Auvergne.
			Fahlun.									
	v. Bonsdorff.	L. Gmelin	Trolle-Wachtmeister.			Erdmann.		Trolle-Wachtm.	v. Bonsdorff.	Jackson.	Trolle-Wachtm.	C. Gmelin.
Kieselsäure . .	49,95	43,6	43,51	44,60	44,95	40,94	45,97	46,27	45,05	45,20	59,69	55,964
Thonerde . . .	32,88	37,6	25,81	30,10	30,70	28,79	32,08	25,10	30,05	27,60	21,70	25,480
Talkerde . . .	10,45	9,7	6,53	6,75	6,04	13,73	10,32	3,80	9,00	9,60	8,99	3,760 u. Mang.
Eisenoxydul .	5,00	4,5	—	3,86	7,22	6,96	3,83	—	5,30	8,24	1,43	—
Eisenoxyd . .	—	—	6,35	—	—	—	—	15,60	—	—	—	5,512
Manganoxydul	0,03	—	1,72	2,24	1,90	0,32	0,41	0,89	Spur	4,08	0,63	—
Kalkerde . . .	—	3,1	Spur	1,35	0,95	0,50*	0,45*	—	—	—	—	—
Kali	—	1,0	0,94	1,98	1,38	—	—	2,70	—	—	4,10	7,894
Natron	—	—	4,45	Spur	—	—	—	1,20	—	—	0,68	0,386
Flufssäure . .	—	—	0,16	Spur	—	—	—	Spur	—	—	0,30	—
Ammoniak . .	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	Zinkoxyd Spur	—
Wasser	1,75	—	11,66	9,35	865	7,38	5,49	6,00	10,60	3,60	3,20	1,410
	100,06	99,5	101,13	100,23	101,79	98,62	98,55	101,56	100,00	98,32	100,72	100,416

* nebst Pb, Cu, Co, Ti.

Digitized by Google

II. *Ueber die Vertheilung der freien Spannung auf dem Schliefsungsdrahte der elektrischen Batterie; von K. W. Knochenhauer.*

Nach der vorläufigen Mittheilung in meiner letzten Abhandlung erlaube ich mir gegenwärtig eine Reihe von Versuchen darzulegen, welche über die Vertheilung der freien Spannung auf dem Schliefsungsdrahte der Batterie nähere Auskunft geben. — Ich liefs zu diesen Versuchen einen neuen Funkenmesser nach folgender Construction anfertigen. Auf dem massiven messingenen Fufsbrett *AB* (Fig. 14, Taf. I) von 10 Zoll Länge und $3\frac{1}{2}$ Zoll Breite ist der 7 Zoll lange eingefugte Schlitten *CD* durch die Mikrometerschraube *EG* verschiebbar und kann mittelst der Scheibe *G*, deren Umfang in 32 Theile getheilt ist, am Zeiger *F* scharf eingestellt werden. Hierdurch kommen die beiden massiven Kugeln *K* und *L* von 16 Linien Durchmesser in eine bestimmte Distanz von einander und geben die Schlagweite des Funkens an. Diese Kugeln ruhen mit den stark aus Metall gearbeiteten Fassungen *H* und *I* auf den gläsernen Säulen *O* und *P*, und haben hinter sich die Metallnäpfe *M* und *N*, welche zur Verbindung der Dräthe mit Quecksilber gefüllt werden. Da die Windungen der sauber gearbeiteten Schraube um 0,40 Linien auseinander stehen, so ändert eine Drehung der Schraube um einen Theilstrich die Distanz der Kugeln nur um 0,0125 Linien. Für diesen Funkenmesser wurden zunächst mittelst der Lane'schen Flasche die Ladungen der Batterie bestimmt, welche zum Ueberschlagen erforderlich sind. Berührten sich beide Kugeln, so stand der Zeiger auf der Scheibe um zwei Theilstriche hinter 0, d. h. bei 0 standen die Kugeln schon um zwei Theilstriche auseinander. Eine weitere Drehung der Scheibe *G* von 0 ab um $\frac{1}{2}$, 1, 2 u. s. w. Umdrehungen gab in vier Reihen als Mittelwerthe aus je vier Beobachtungen folgende Ladungen:

Digitized by Google

Umdr.	L. F.				Mittel.	Differenz.
½	4,31	4,44	4,03	4,22	4,25	
1	7,06	7,06	7,03	6,94	7,02	5,02
2	12,18	12,12	11,94	11,94	12,04	4,91
3	17,00	17,06	16,78	16,94	16,95	4,71
4	21,69	21,94	21,44	21,56	21,66	4,80
5	26,50	26,62	26,19	26,56	26,46	

Nach den erhaltenen Differenzen kann sicher von zwei Umdrehungen ab das Gesetz in Anwendung kommen, dafs die Ladung der Batterie proportional zu den Distanzen steigt; setzt man also die mittlere Differenz 4,81 der leichtern Rechnung wegen = 8,00, so erhält man die nachstehende Tabelle, welche zu den gemessenen Distanzen der Kugeln diejenigen Ladungen der Batterie angiebt, welche in dem Folgenden mit dem Namen der Funkenlänge oder der Schlagweite (SW.) belegt werden sollen.

Umdr.	SW.	Umdr.	SW.
½	7,07	3	28.02
1	11,68	4	36,02
2	20,02	5	44,02

Messungen unter einer halben Umdrehung blieben in der Regel ausgeschlossen, darüber hinaus ist ein Theilstrich zwischen ½ und 1 = 0,29, zwischen 1 und 2 = 0,26, und von 2 ab = 0,25 Schlagweite.

Die ersten Versuche wurden mit einem Schliefsungsbogen angestellt, der aufser dem Auslader nur Kupferdraht von derselben Sorte enthielt mit einem nach dem Gewicht bestimmten Durchmesser von 0,513 Linien. Ich werde ihn schlechthin mit dem Namen Kupferdraht (K.) bezeichnen. Es gingen nämlich (Fig. 15, Taf. I) von der Innenseite *I* der nicht isolirten Batterie aus vier Flaschen 2′ Kupferdraht *IA* bis in das Quecksilbergefäfs *A* des in der letzten Abhandlung beschriebenen Funkenmessers *AB*, der hier als Auslader diente und dessen Kugeln mit *C* und *D* bezeichnet sind. Von *B* lief 1′ K. nach *M* dem Napf des Funkenmessers Fig. 14, Taf. I; die Entladung erstreckte sich weiter über *K* und *L*, und von *N* ab über 3′ K. nach *E* der

Digitized by Google

Aufsenseite der Batterie. Waren die Kugeln CD des Ausladers in eine feste Entfernung von einander gestellt, so wurde die Entfernung von K und L so lange verändert, bis die Entladung der Batterie über beide Kugelpaare zu gleicher Zeit erfolgte. Dies gab die Schlagweite der Batterie. Darauf wurden in M und N nach der Form $MGHN$ durch seidene Fäden gehaltene Kupferdräthe von 2', 4', 8', 12' Länge eingeschaltet, und wieder die Schlagweite für diese besondern Fälle bestimmt. Endlich schaltete ich bei A, oder bei B, oder bei N, also entweder vor dem Auslader, oder zwischen Auslader und Funkenmesser, oder nach dem Funkenmesser 4' K. ein und machte neue Beobachtungen. Natürlich konnte bei der feinen Schraube der Theilstrich nicht absolut genau gefunden werden, bei welchem die scharfe Gränze des Funkenschlags lag, denn es blieb, wie es bei dergleichen Versuchen natürlich ist, eine gewisse Zahl von Theilstrichen übrig, bei welchen der Funke theils übersprang, theils ausblieb. Um also den richtigen Mittelwerth zu erhalten, fing ich von einem Theilstriche an, bei welchem der Funke jedesmal übersprang und ging nach und nach bis zu einem Theilstriche fort, wo der Funke sicher versagte. Indem ich bei jeder Stellung zwei Beobachtungen machte, rechnete ich die Mitte zwischen zwei Beobachtungen mit Funken und zwei ohne Funken doppelt, die Theilstriche, wo der Funke erschien und ausblieb, einfach und nahm aus den Zahlen das Mittel. Die nachfolgende Reihe wird das ganze Verfahren anschaulich machen und zugleich zeigen, welche Punkte durch die Beobachtung ermittelt werden müssen. In ihr will ich die ganzen Umdrehungen der Schraube mit den Zahlen vor dem Komma, die weitern Theilstriche durch die Zahlen hinter demselben der Kürze wegen bezeichnen, so dafs also 2,4 $= 2\frac{4}{32}$ Umdrehungen ist. Wo ein Funke erschien, steht +, wo er ausblieb 0. Jede Beobachtungsreihe wurde noch rückwärts wiederholt und lieferte einen neuen Mittelwerth. So entstanden folgende Angaben:

Digitized by Google

Schliefsungsdrath *IABMNE* Fig. 15, Taf. I. Kein Drath in *MN*.

Umdr.	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	4,10	
	+	+	+	0	0	0	0	$4,6\frac{1}{2}$
	+	0	+	0	+	0	0	
	+	+	0	0	0	0	0	4,6
	+	+	0	+	0	0	0	

$4,6\frac{1}{4}$=37,58 SW.

4′ K. in *MN*.

Umdr.	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6,	1,7	
	+	+	0	0	0	0	$1,3\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	0	
	+	+	0	0			$1,3\frac{1}{2}$
	+	+	0	0			

$1,3\frac{1}{2}$=12,59 SW.

8′ K. in *MN*.

Umdr.	1,29	1,30	1,31	2,0	2,1	2,2	
	+	+	0	0	0	0	1,31
	+	+	0	0	+	0	
	+	+	0	0	0	0	$1,30\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	0	

$1,30\frac{3}{4}$=19,71 SW.

4′ K. in *MN* und 4′ K. bei *A* eingefügt.

Umdr.	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	
	+	+	+	+	0	0	0,22
	+	+	+	0	0	0	
	+	+	0	+	0	0	0,22
	+	+	+	+	0	0	

0,22=8,81 SW.

4′ K. in *MN* und 4′ K. bei *M* eingefügt.

Umdr.	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	
	+	+	+	+	0	0	0,23
	+	+	+	+	+	0	
	+	+	+	0	0	0	0,21
	+	+	0	0	0	0	

0,22=8,81 SW.

Digitized by Google

4′ K. in *MN* und 4′ K. bei *N* eingefügt.

Umdr.	0,20	0,21	0,22	0,23	
	+	+	0	0	$0{,}21\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	
	+	+	0	0	0,22
	+	+	+	0	

$0{,}21\frac{3}{4} = 8{,}74$ SW.

8′ K. in *MN* und 4′ K. bei *A* eingefügt.

Umdr.	1,12	1,13	1,14	1,15	1,16	
	+	0	0	+	0	$1{,}13\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	
	+	+	0	0	0	$1{,}13\frac{1}{2}$
	+	0	+	0	0	

$1{,}13\frac{1}{2} = 15{,}19$ SW.

8′ K. in *MN* und 4′ K. bei *M* eingefügt.

Umdr.	1,12	1,13	1,14	1,15	1,16	1,17	
	+	+	0	0	0	0	1,14
	+	+	+	0	0	0	
	+	0	+	0	0	0	$1{,}14\frac{1}{2}$
	+	+	+	0	+	0	

$1{,}14\frac{1}{2} = 15{,}38$ SW.

8′ K. in *MN* und 4′ K. bei *N* eingefügt.

Umdr.	1,12	1,13	1,14	1,15	1,16	
	+	+	0	0	0	$1{,}13\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	
	+	+	0	0	0	$1{,}13\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	

$1{,}13\frac{1}{2} = 15{,}19$ SW.

Zu dieser Reihe füge ich sogleich eine andere Beobachtung hinzu. Als die Kugeln *CD* des Ausladers einen neuen Stand hatten und 8′ K. in *MN* eingelegt waren, gab der Funkenmesser:

1)

Digitized by Google

1) Wenn 4′ K. bei *A* zugefügt waren:

Umdr.	1,15	1,16	1,17	1,18	
	+	+	0	0	1,17
	+	+	+	0	
	+	+	+	0	1,17½
	+	+	+	0	

1,17¼ = 16,16 SW.

2) Wenn 4′ K. bei *N* zugefügt waren:

Umdr.	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	
	+	+	+	0	0	1,17½
	+	+	+	0	0	
	+	0	0	0	0	1,15½
	+	0	0	0	0	

1,16½ = 15,97 SW.

3) Wenn der Auslader *AB* aus seiner Stelle genommen, die Näpfe *A* und *B* mit den 4′ K. verbunden und der Auslader bei *N*, also hinter den Funkenmesser, eingeschaltet wurde:

Umdr.	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	
	+	+	+	0	0	1,17
	+	+	0	0	0	
	+	0	0	0	0	1,16
	+	+	0	0	0	

1,16½ = 15,97 SW.

Uebersieht man diese Beobachtungen, so ist ohne Weiteres so viel klar, dafs bei der Entladung der Batterie über einen durchweg gleichen Schliefsungsdraht die freie Spannung der Elektricität oder ihre Schlagweite von der Innenseite der Batterie bis zur Aufsenseite stetig abnimmt; sie hat ihr Maximum in der Batterie selbst, ihr Minimum an der Aufsenseite derselben. Das Maximum bestimmt die Distanz der Kugeln am Auslader, welche Distanz erst die Ladung der Batterie möglich macht; das Minimum ist = Null. Von dieser freien Spannung verschwindet auf jedem Theile eines Drahtes, seine Stelle im Schliefsungsbogen sei welche sie wolle, ein seiner Länge irgendwie proportionaler Theil. Denn verlängert man den Schliefsungsdraht an irgend einer

Digitized by Google

beliebigen Stelle um dieselbe Drahtlänge, oder verändert man, was dasselbe ist, die Stelle des Ausladers im Schliefsungsdrahte ganz nach Belieben, selbst wenn man ihn hinter den Funkenmesser setzt, so springt stets von dem Anfang zu dem Ende des im Funkenmesser bei *M* und *N* eingeschalteten Drahtes ein Funke von gleicher Länge über. Da aber dieser Funke in seiner Schlagweite nicht die Schlagweite der Stelle *M* oder der Stelle *N* im Schliefsungsdrahte angiebt, sondern nur die Differenz der Schlagweiten an den beiden Punkten, so lehrt er, dafs auf demselben Drahte die Elektricität gleich viel an Schlagweite einbüfst, wo sich auch derselbe in der gleich langen Schliefsung befindet. Nach diesen Vorlagen können zunächst nur zwei Fragen Gegenstand der Untersuchung werden, nämlich 1) ob die freie Spannung direct proportional mit der Länge der Drähte abnimmt, und 2) ob etwa zwischen den Kugeln *C* und *D* des Ausladers ein Sprung in der Spannung vorkommt. Diese beiden Fragen verstehe ich folgendermafsen: Beantwortet man die zweite mit Nein, so sei nach Fig. 16, Taf. I der gleichmäfsige Schliefsungsdraht *IABE* aus 10′ Draht gebildet und die Spannung der Batterie auf 20 gebracht. Bezeichnen dann die Zahlen 10, 9, 8 ... immer einen Fufs Draht, so kann die freie Spannung so den Längen proportional abnehmen, dafs sie bei 10=20, bei 9=18, bei 8=16 .... ist, dafs also, wenn man 6 mit 2 oder 7 mit 3 durch den Funkenmesser verbindet, die Differenz der Schlagweiten =12−4 =14−6 =8 seyn wird. Es könnte aber auch seyn, dafs die Elektricität bei *E* noch mit einer Schlagweite =10 z. B. ankäme, dann wären die Spannungen bei 10, 9, 8, 7 .... =20, 19, 18, 17 ...., und die Constanz der Schlagweite bei Verbindung gleich weit von einander entfernter Stellen, welche es auch wären, fände ebenfalls statt. Nur die Annahme kann nicht durchgeführt werden, dafs die Spannung im Anfange des Schliefsungsbogens von *I* ab gerechnet, wenn nicht, was jedoch ganz unwahrscheinlich ist, sprungweise in *I*, schneller abnehme als am Ende des Bogens in der Nähe von *E*, denn bei

Digitized by Google

dieser Annahme würden beliebig gewählte Stellen bei gleicher Distanz nicht mehr eine gleich grofse Differenz der Schlagweiten liefern. Die zweite Frage stellt sich so: Ist der Auslader in *A* (Fig. 16, Taf. I), der Schliefsungsbogen 10′ und die Spannung der Batterie = 20, so kann in *A* entweder ein Sprung seyn z. B. um 10 oder keiner; im erstern Falle haben wir bei 10, 9, 8, 7, 6, 5 ... die Spannungen 20, 19, 18, 17, 16 — 6, 5 ...., also, wenn wir zwei Punkte mit einer Distanz = 4 verbinden, eine Differenz der Schlagweiten = 4; im andern Falle haben wir die Spannungen 20, 18, 16, 14, 12 ..., folglich eine Differenz der Schlagweiten = 8. — Diese beiden ineinandergreifenden Fragen will ich durch die nachstehenden Versuche zur Entscheidung bringen, doch mufs ich noch eine Bemerkung zuvorschicken, da ich für genaue Zahlenangaben anfänglich ein Hindernifs fand. Während nämlich die Angaben des Funkenmessers in allen übrigen Fällen genügend übereinstimmende Zahlen darboten, wollte sich diese Constanz in dem einzigen Falle nicht herausstellen, wenn die Spannung der Batterie durch einfachen Funkenüberschlag über *KL* (Fig. 15, Taf. I) gemessen werden sollte. Bei einigem Nachdenken wird man bald den Grund hiervon einsehen. Ist die Batterie durch *CD* vollkommen geladen, so tritt ein kleiner Funke auf *DM* und theilt diesem Stücke dieselbe Spannung mit; ist sie gerade so grofs, dafs sie auch die Luft zwischen *K* und *L* durchbrechen kann, so geht der Funke weiter und die ganze Batterie entladet sich; wo nicht, mufs man die Maschine weiter drehen, bis ein neuer Funke überspringt. Mit dem ersten Funken indefs kommt die ganze Elektricität in Erschütterung, und in dieser Wallung liegt offenbar der Grund zu den beobachteten Differenzen. Es bleibt also hier nichts übrig, als die Ladung der Batterie nicht, wie ich es in der letzten Abhandlung rieth, und es hier anfänglich versuchte, durch den Funkenmesser selbst, sondern vielmehr nach dem Auslader ganz in der Weise zu bestimmen, der ich früher gefolgt war. Ich stellte also die Kugeln des Ausladers in fünf verschiedene Distanzen,

Digitized by Google

die gut markirt waren, um sie zu jeder Zeit in gleicher Weise wieder zu erhalten, und bestimmte aus Vergleichungen mit dem Funkenmesser die Ladungen der Batterie für diese Distanzen zu 32,50 36,00 39,50 43,00 und 46,50 SW. Sonach entsteht nur noch in Bezug auf die letzte Abhandlung die Frage nach der Gültigkeit der dort aufgenommenen Correction von $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ der Ladung. Nach fünf Versuchen, in welchen ich hier die Ladung nach dem Funkenmesser bestimmt hatte, giebt derselbe aus der Vergleichung der Angaben bei eingeschalteten 4′ K. in *MN* (Fig. 15, Taf. I) mit den Angaben, wo die Ladung unmittelbar nach dem Auslader genommen wurde, die Ladung der Batterie zu 36,41 40,06 36,17 40,65 35,91 im Mittel zu 37,84 an, während der Auslader 40,00 erfordert. Hiernach sind die Angaben des Funkenmessers eher zu klein als zu grofs, und wenn sich nach den frühern Beobachtungen noch eine Correction zu Gunsten des Ausladers hervorstellte, so kann diese sicher nur zu klein, keineswegs aber zu grofs genommen worden seyn. Die hier vorliegende Differenz findet, wie ich glaube, ihre Erklärung in der Form des frühern Ausladers, der mit seinen langen Armen die Ladungen der Batterie nicht ganz genau angab, weil sich auf beiden Kugeln die während der Ladung der Lane'schen Flasche im Innern und Aeufsern der Batterie freiwerdenden Elektricitäten nicht gleichmäfsig vertheilten. Jedenfalls war eine kleine Correction dort nothwendig, die hier nun, wo der Auslader mit dem Funkenmesser correspondirt, ganz aufser Acht fällt. — So mögen denn die Beobachtungen folgen, welche mit einer nur aus zwei Flaschen bestehenden Batterie erhalten wurden. Zuerst blieb der Schliefsungsdraht unverändert und es wurden nach und nach 2′, 4′, 8′, 12′ K. in *MN* eingeschaltet, und damit die nachstehenden Angaben gewonnen. Die erste Columne giebt die Ladung der Batterie an, die zweite die beiden Werthe der Schraubenumdrehungen, die dritte das Mittel derselben, die vierte die diesem Stande der Kugeln entsprechende Schlagweite, die fünfte endlich die Reduction derselben auf eine Ladung der Batterie $=40{,}00$.

Digitized by Google

1. 2′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
43,00	0,16	0,15½	0,15¾	7,00	6,51
43,00	0,16	0,16½	0,16¼	7,14	6,64
46,50	0,18½	0,17½	0,18	7,65	6,58
46,50	0,17½	0,17½	0,17½	7,51	6,46

Mittel = 6,55.

2. 4′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,26	0,26	0,26	9,97	12,27
32,50	0,25½	0,25½	0,25½	9,83	12,10
36,00	0,29½	0,29½	0,29½	10,98	12,20
36,00	0,30	0,30	0,30	11,12	12,35
39,50	1,1⅔	1,1⅔	1,1⅔	12,12	12,27
39,50	1,2	1,2¼	1,2¼	12,27	12,42
43,00	1,6½	1,6	1,6¼	13,30	12,37
43,00	1,6	1,5	1,5⅝	13,11	12,20
46,50	1,9½	1,9½	1,9½	14,15	12,17
46,50	1,9½	1,9½	1,9½	14,15	12,17

Mittel = 12,25.

3. 8′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,15¾	1,15½	1,15⅝	15,76	19,40
32,50	1,14	1,13½	1,13¾	15,25	18,77
36,00	1,22½	1,22	1,22½	17,46	19,40
36,00	1,23½	1,22	1,22¾	17,59	19,54
39,50	1,28	1,28½	1,28¼	19,02	19,26
39,50	1,29	1,28	1,28½	19,11	19,35
43,00	2,2½	2,2	2,2¼	20,58	19,14
43,00	2,2½	2,3	2,2¾	20,70	19,26
46,50	2,8½	2,8½	2,8½	22,14	19,04
46,50	2,8	2,8½	2,8¼	22,08	18,99

Mittel = 19,22.

4. 12′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,25½	1,27	1,26¼	18,52	22,79
32,50	1,26½	1,26	1,26¼	18,52	22,79
36,00	2,2½	2,3⅓	2,3	20,75	23,05
36,00	2,2	2,1½	2,1¾	20,45	22,72
39,50	2,10½	2,11	2,10¾	22,71	22,99
39,50	2,10	2,10	2,10	22,52	22,80
43,00	2,16½	2,16	2,16½	24,08	22,40
43,00	2,17½	2,18	2,17¾	24,45	22,75
46,50	2,25½	2,23½	2,24½	26,14	22,49
46,50	2,25½	2,26	2,25½	26,39	22,70

Mittel = 22,75.

Digitized by Google

Ferner wurden vor dem Auslader 4′ K. in den Schliefsungsdraht eingefügt, weil es sich an dieser Stelle am bequemsten thun liefs. Die neuen Beobachtungen mit 4′, 8′, 12′ K., also mit Ausschlufs von 2′ K., das eine zu kleine Schlagweite bedingte, gaben folgende Zahlen:

5. 4′ K. Schliefsungsdraht um 4′ K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,14	0,14	0,14	6,51	8,01
36,00	0,17	0,17½	0,17¼	7,42	8,24
39,50	0,20	0,20½	0,20¼	8,30	8,40
43,00	0,23¼	0,23	0,23⅛	9,17	8,52
46,50	0,26½	0,26	0,26¼	10,04	8,63

Mittel = 8,36.

6. 8′ K. Schliefsungsdraht um 4′ K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,½	1,1½	1,1	11,94	14,63
36,00	1,6½	1,7	1,6¾	13,30	14,78
39,50	1,12	1,11	1,11½	14,68	14,86
43,00	1,17	1,16	1,16½	15,97	14,86
46,50	1,22	1,21	1,21½	17,27	14,85

Mittel = 14,79.

7. 12′ K. Schliefsungsdraht um 4′ K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,11½	1,11½	1,11½	14,68	18,07
36,00	1,19	1,18	1,18½	16,49	18,32
39,50	1,26½	1,26	1,26¼	18,53	18,76
43,00	2,1⅓	2,⅓	2,11/12	20,25	18,84
46,50	2,6¼	2,6⅔	2,6 11/24	21,62	18,60

Mittel = 18,52.

Gehen wir zur Berechnung dieser Beobachtungen von der natürlichsten Annahme aus, dafs die freie Spannung der Elektricität auf jedem Drahte seiner Länge porportional verschwindet, und zwar, dafs im Innern der Batterie die Schlagweite = 40,00, auf der Aufsenseite = 0 ist, nehmen wir dazu, dafs zwischen den Kugeln des Ausladers ein Sprung in der Spannung vorhanden seyn mag, der durch eine bestimmte Drahtlänge repräsentirt werden kann, so ist, wenn die Länge des Schliefsungsdrahtes aufser dem in *MN* ein-

Digitized by Google

geschalteten Draht $=x$ gesetzt wird und die Länge dieses eingeschalteten Drahtes $=l$, die Differenz der Spannungen in den Punkten M und N oder die beobachtete reducirte Schlagweite offenbar der $\frac{l+x}{l}$te Theil von 40,00. Hiernach geben die vier ersten Reihen:

$$\frac{2}{2+x}=\frac{6,55}{40,00} \text{ und daraus } x=10,23$$
$$\frac{4}{4+x}=\frac{12,25}{40,00} \text{ - - } x=9,07$$
$$\frac{8}{8+x}=\frac{19,22}{40,00} \text{ - - } x=8,65$$
$$\frac{12}{12+x}=\frac{22,75}{40,00} \text{ - - } x=9,10.$$

Ferner erhält man aus den drei andern Reihen, wenn der um 4′ K. verlängerte Schliefsungsdraht $=x'$ gesetzt wird:

$$\frac{4}{4+x'}=\frac{8,36}{40,00} \text{ und daraus } x'=15,14$$
$$\frac{8}{8+x'}=\frac{14,79}{40,00} \text{ - - } x'=13,64$$
$$\frac{12}{12+x'}=\frac{18,52}{40,00} \text{ - - } x'=13,92.$$

Diese Berechnung bietet wenig Befriedigendes dar; denn da die Länge des Schliefsungsdrahtes aufser dem Auslader im ersten Falle nur 6′, im zweiten nur 10′ K. beträgt, so kommen auf die im Auslader oder auch anderswo sprungweise verschwindende Spannung ganz ungleiche Zahlen, nämlich 4,23 3,07 2,65 3,10 5,14 3,64 3,92. Diesen Uebelstand mehrt die folgende Beobachtung. Als ich den zweiten Auslader, welchen ich besitze und der dem gebrauchten ganz gleich ist, hinter dem Funkenmesser in den Schliefsungsdraht einfügte und die Kugeln desselben in einer solchen wechselnden Distanz aufliefs, dafs der Funke gerade noch ohne Anstofs überspringen konnte, so erhielt ich, indem 4′ K. in den Funkenmesser eingelegt waren, folgende Zahlen:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,24½	0,24	0,24¼	9,38	11,54
36,00	0,28½	0,28	0,28¼	10,19	11,32
39,50	0,31½	0,31½	0,31½	11,54	11,68
43,00	1,4	1,4½	1,4¼	12,79	11,90
46,50	1,7	1,8	1,7½	13,65	11,74
				Mittel=	11,64.

Digitized by Google

Hiermit x'' die Länge des Schliefsungsdrahtes aus $\frac{4}{4+x''} = \frac{11,64}{40,00}$ berechnet, giebt $x'' = 9,75$, was mit dem frühern correspondirenden Werthe $x = 9,07$ verglichen für den Ausladen nur eine Länge von 0',7 K. zuläfst, welche Länge nach einem Ueberschlage gerade auf die Metalltheile des Ausladers aufgeht, also im Funken selbst keinen Sprung der Spannung gestattet. Findet sich aber ein solcher Sprung nicht einmal beim Funken, so kann er sicher noch weniger an Stellen vorkommen, wo metallische Berührung da ist. So viel ich absehe, bleibt hier nur eine einzige Annahme übrig, nämlich dafs die Elektricität nicht mit ihrer ganzen Spannung abspringt, sondern dafs die sich entladende und auf dem Drahte abgeleitete Elektricität durch irgend eine ihr zukommende Kraft die Sprungweite um eine bestimmte Distanz verringert. Nach dieser Annahme hätte man die gefundenen Zahlen um einem constanten Werth $= m$ zu vergröfsern. Setzt man also $m = 2,61$ und die Länge des Ausladers $= 0,7$, demnach die Länge x des Schliefsungsdrahtes für No. $1-4 = 6',7$ K., und für No. $5-7 = 10',7$ K., so erhält man nach der Formel

$$\frac{l}{l+x} = \frac{SW+m}{40,00}$$

folgende Tabelle:

l.	Schldr. = 6',7 K.		Schldr. = 10',7 K.	
	SW. beob.	SW. ber.	SW. beob.	SW. ber.
2' K.	6,55	6,58	—	—
4' K.	12,25	12,34	8,36	8,28
8' K.	19,22	19,16	14,79	14,50
12' K.	22,75	23,06	18,52	18,53

Die Uebereinstimmung ist so grofs, dafs die auch im Folgenden bestätigte Annahme kaum bezweifelt werden kann, und diefs gerade um so weniger, als sich damit zur Lösung der obigen Fragen die ganz einfache Thatsache hervorstellt, dafs auf einem durchweg gleichartigen Schliefsungsdrahte die freie Spannung von der Innenseite der Batterie nach aufsen hin ohne allen Sprung, weder bei den Kugeln des Ausla-

Digitized by Google

ders, noch an irgend einer andern Stelle, vollkommen proportional zu den Längen abnimmt.

Nach diesen Versuchen haben wir ferner die Abnahme der Spannung auf einem Drahte von verändertem Durchmesser zu bestimmen. Hierzu liefs ich aus dem bisher gebrauchten Kupferdrahte vier feinere Sorten ziehen, von denen die feinste einen Durchmesser von 0,104 Linien hat. Ich nahm zuerst 4' von diesem feinen Drahte und schaltete sie in den Funkenmesser ein, während der übrige Schliefsungsbogen in seiner ursprünglichen Länge blieb. Die Beobachtungen gaben:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SW.	Red SW.
32,50	0,30	0,30	0,30	11,10	13,66
36,00	1,3	1,2	1,2½	12,33	13,70
39,50	1,7	1,8	1,7½	13,63	13,80
43,00	1,11½	1,11½	1,11½	14,67	13,65
46,50	1,16½	1,17	1,16¾	16,05	13,81
46,50	1,16½	1,16	1,16¼	15,92	13,70
				Mittel =	13,72.

Hiermit l aus der Formel $\frac{l}{l+6,7} = \frac{13,72+m}{40,00} = \frac{16,33}{40,00}$ berechnet, findet sich $l = 4,62$, d. h. der feine Draht wirkt auf die Verminderung der Spannung ebenso ein, als es ein Kupferdraht der frühern Sorte von 4',62 Länge gethan haben würde. Dieser Werth ist meinen frühern Beobachtungen über die compensirten Drahtlängen völlig conform, allein da er nur wenig von 4' abweicht, so zeigt er die Unmöglichkeit, auf experimentellem Wege die einander entsprechenden Längen der Drähte als Functionen ihrer Radien aufzufinden. Jede Formel würde offenbar zu viel Willkürliches enthalten. Hiermit stand ich von fernern Beobachtungen ab. — Doch fragt es sich hier, wie wir uns die Wirkung dieses feinen Drahtes denken wollen. Da in gleichen Zeiten gleiche Quantitäten Elektricität durch den stärkern und den feinen Draht hindurchgehen, die Elektricität aber auf dem letztern der verkleinerten Oberfläche oder des verkleinerten Querschnitts wegen enger zusam-

Digitized by Google

mengezogen wird, so entsteht ohne allen Zweifel auf ihm eine stärkere Spannung, die nach der Innen- und Aufsenseite der Batterie zu die Spannung zurückhält, also dort ein Aufstauen, hier ein Abströmen verursacht, und somit an seinen beiden Endpunkten in *M* und *N* eine gröfsere Differenz der Spannungen verursacht, als sonst bei 4′ stärkern Draht stattfinden würde. Nur sollte man meinen, dafs ein solches Zusammendrängen der Elektricität auf eine fünfmal kleinere Oberfläche oder in einen fünfundzwanzigfach kleinern Querschnitt einen gröfsern Effect als den beobachteten hervorbringen müfste, und man dürfte deshalb wohl geneigt seyn, für die Schwingungen der Elektricität nicht blofs den Draht allein, sondern auch die umgebende Luft oder vielmehr den Aether hinzuzunehmen, damit der Draht gewissermafsen nur der nothwendige Anhalt werde, an welchen sich die weiter hinausgehenden Schwingungen knüpfen. Doch ich will diese für jetzt noch zu kühne Hypothese übergehen und die weitern Facta einfach referiren. — Schaltet man bei unverändertem Schliefsungsdrahte in *M* und *N* des Funkenmessers zugleich zwei Kupferdrähte (erste Sorte) so ein, dafs sie nach entgegengesetzten Seiten liegen, zuerst 4′ und 4′ K., dann 4′ und 8′ K., so erhält man folgende Angaben:

1. 4′ und 4′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
39,50	0,14½	0,14½	0,14½	6,62	6,70
39,50	0,15½	0,15	0,15¼	6,85	6,93
43,00	0,17½	0,17	0,17¼	7,43	6,91
43,00	0,17	0,18½	0,17¾	7,57	7,04
46,50	0,19½	0,18½	0,19	7,94	6,84
46,50	0,20	0,19½	0,19¾	8,15	7,01
				Mittel =	6,90.

2. 4′ und 8′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,17	0,16	0,16½	7,21	8,89
32,50	0,17	0,17½	0,17¼	7,42	9,14
36,00	0,19½	0,19	0,19¼	8,01	8,90
36,00	0,20	0,20½	0,20¼	8,30	9,22

Digitized by Google

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
39,50	0,22⅓	0,22½	0,22 5/12	8,93	9,04
39,50	0,21	0,21½	0,21¼	8,59	8,70
43,00	0,25	0,24	0,24½	9,63	8,95
43,00	0,26½	0,26	0,26¼	10,13	9,40
46,50	0,28⅔	0,28½	0,28½	10,67	9,17
46,50	0,29½	0,29½	0,29½	10,96	9,42
				Mittel =	9,08.

Die Berechnung giebt für den zwiefachen Draht 4′ und 4′ K. die gleichwirkende Länge eines einfachen Drahtes $l = 2{,}09$ aus $\frac{l}{l+6{,}7} = \frac{6{,}90+2{,}61}{40{,}00}$, und für den zwiefachen Draht 4′ und 8′ K. aus $\frac{l'}{l'+6{,}7} = \frac{9{,}08+2{,}61}{40{,}00}$ die gleichwirkende Länge eines einfachen Drahtes $l' = 2{,}77$. Nun wissen wir, dafs auf jeden Zweig der 4′ und 4′ K. die halbe Elektricität kommt, ebenso bei den Zweigen 4′ und 8′ K. auf jenen $\frac{2}{3}$, auf diesen $\frac{1}{3}$ des Stromes; demnach sinkt die Spannungsdifferenz bei zwei Zweigen auf denjenigen Theil der durch den einzelnen Zweig, wenn er allein genommen wäre, bewirkten Spannungsdifferenz zurück, welchen seine Stromstärke im Verhältnifs zur ganzen ausdrückt. Man erhält so im ersten Falle 2,00 statt 2,09, im andern 2,67 statt 2,77 für l und l'. Die kleinen Differenzen finden in der nachfolgenden Beobachtung ihre volle Erklärung. Man hüte sich nämlich aus dieser Thatsache zu folgern, dafs die Abnahme des Spannungsunterschiedes allein von der Vertheilung der Elektricität auf die beiden Drähte abhängt, ohne dabei ihre Lage gegen einander zu beachten. Denn verbindet man die beiden 4′ langen Drähte durch Umwicklung einiger Stellen mit etwas Seide so mit einander, dafs sie gewissermafsen nur einen Draht bilden, so giebt dieser in den Funkenmesser eingefügt nachstehende Zahlen:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,24	0,23½	0,23¾	9,30	11,45
36,00	0,27	0,28	0,27½	10,40	11,55
39,50	0,31½	1,0	0,31¾	11,61	11,75
43,00	1,4	1,3	1,3½	12,59	11,71
46,50	1,6	1,6½	1,6¼	13,30	11,44
				Mittel =	11,58,

Digitized by Google

und repräsentirt aus $\frac{l}{l+6,7} = \frac{11,58+2,61}{40,00}$ wieder eine Länge von 3',68 K. In diesem Falle gelten also beide Drähte für einen einfachen, nur an Durchmesser stärkern. Dasselbe Verhältnifs zeigte auch, wie zu erwarten war, der feine Kupferdraht; 4' und 4' getrennt von einander eingeschaltet gaben in einer Beobachtung die reducirte SW. = 8,25, dagegen nur sehr lose mit einander umschlungen 11,68; sie repräsentirten also im erstern Falle eine Länge von 2',50 K., im andern von 3',72 K. — Nach diesen Thatsachen entsteht noch die Frage nach der Spannung, welche auf den von einander getrennten Zweigen stattfindet. Man bilde also einen Schliefsungsdraht wie in Fig. 17, Taf. I so, dafs von der Innenseite *I* der Batterie (aus zwei Flaschen) erst 2' K. nach dem Auslader *A* gehen, von *B* 1' K. nach dem Quecksilbernapf *E*; hier spalte sich der Strom in zwei Drähte von 4' K. nach *F* und von 2' K. nach *M* dem ersten Napfe des Funkenmessers und wieder 2' K. nach *F*; endlich gehen 4' K. von *F* nach *N* dem zweiten Napfe des Funkenmessers und von *N* 3' K. nach *Z* der Aufsenseite der Batterie. Man bilde also einen Schliefsungsdraht, der erst einen Draht von 3',7 Länge hat, dann zwei Zweige jeden von 4', endlich wieder einen vereinigten Draht von 7' Länge, und verbinde durch den Funkenmesser die Mitte *M* des einen Zweiges mit der vereinigten Leitung in *N* 3' vor der Aufsenseite der Batterie. Die Beobachtungen werden jetzt die Spannungsdifferenz in *M* und *N* angeben. Da die beiden Zweige zusammen nach dem Obigen eine einfache Drahtlänge von 2',09 repräsentiren, so folgt die Spannung p in *N* unzweifelhaft aus $\frac{3}{3,7+2,09+7} = \frac{p}{40,00}$ also $p = 9,38$. Für *M* dagegen kommen zwei Ansichten in Betrachtung. Denkt man sich nämlich beide Zweige zusammen und *M* in der Mitte, so ist aus $\frac{3+4+1,045}{3,7+2,09+7} = \frac{p'}{40,00}$ die gemeinsame Spannung $p' = 25,16$. Da nun aber auf dem Zweige durch *M* nur die Hälfte der Elektricität hin-

Digitized by Google

durchgeht, so kann entweder, wie es vielleicht am einfachsten scheint, die Spannung in M $\frac{1}{2}p'$ seyn $= 12{,}58$, oder sie könnte auch nichts desto weniger $= p'$ seyn, so dafs die beiden getrennten Zweige trotz der verringerten Stromstärke eine Spannung hätten, wie sie ihrem Orte im Schliefsungsbogen zukäme. Im ersten Falle wird der Funkenmesser $12{,}58 - 9{,}38 - m = 0{,}59$, im andern $25{,}16 - 9{,}38 - m = 13{,}17$ geben, also ganz verschiedene Werthe. Die Beobachtungen lieferten:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
39,50	1,5⅔	1,5	1,5⅓	13,07	13,23
43,00	1,9½	1,9	1,9¼	14,08	13,10
46,50	1,14	1,13½	1,13¾	15,25	13,12
				Mittel	= 13,15.

Dieser Werth entscheidet für die zweite Ansicht. Durch die vorstehenden Beobachtungen ist also erwiesen, dafs zwei von einander getrennte Zweige, in ihrer Wirkung dem feinen Drahte gerade entgegengesetzt, die Spannung des übrigen Schliefsungsdrahtes auf sich hineinziehen und damit die Differenz der Spannungen in ihren Endpunkten im Verhältnifs zu der in ihnen geminderten Quantität der Elektricität vermindern; dagegen trotz der geringern Stromstärke, welche jeder von ihnen erhält, doch zu der höhern, ihrem Orte im Schliefsungsbogen angemessenen Spannung gelangen.

Zur weitern Untersuchung des vorliegenden Gegenstandes nahm ich hierauf Platindraht von 0,081 Linien Durchmesser. Ich liefs den übrigen Schliefsungsbogen unverändert, nahm die Batterie mit zwei Flaschen, und schaltete erst 2′, dann 4′ Pl. in den Funkenmesser ein. Es ergab sich

1. 2′ Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV
32,50	0,15½	0,16	0,15¾	7,00	8,62
36,00	0,19½	0,19½	0,19½	8,08	8,98
39,50	0,23	0,24	0,23½	9,24	9,35
43,00	0,26½	0,26	0,26¼	10,14	9,43
46,50	0,28½	0,29	0,28¾	10,75	9,25

Digitized by Google

2. 4′ Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,½	1,0	1,¼	11,75	14,52
32,50	1,1½	1,1	1,1¼	12,00	14,77
36,00	1,7½	1,6	1,6¾	13,43	14,92
36,00	1,6½	1,6	1,6¼	13,30	14,77
39,50	1,12½	1,12½	1,12½	14,93	15,11
39,50	1,13	1,13½	1,13¼	15,12	15,31
43,00	1,18½	1,17½	1,18	16,36	15,22
43,00	1,18	1,17½	1,17¾	16,29	15,15
46,50	1,23	1,22½	1,22¾	17,59	15,13

Ferner wurden in den Schliefsungsdraht vor dem Auslader 4′ K. eingeschaltet; dabei gaben:

3. 4′ Pl. Schliefsungsdraht um 4′ K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
36,00	0,27½	0,27	0,27¼	10,33	11,48
39,50	1,1½	1,1	1,1¼	12,00	12,15
43,00	1,5	1,5½	1,5¼	13,04	12,13
46,50	1,9	1,9½	1,9¼	14,08	12,11

Auffallend ist in diesen Reihen die Abnahme der SW. bei geringern Ladungen der Batterie, ein Umstand, der früher nicht vorgekommen war. Die vorliegenden Verhältnisse liefern jedoch den Grund hiervon. Da nämlich der dünne Platindraht die Spannung auf dem übrigen Schliefsungsbogen zurückdrängt, so wird eine kleine Zeit vergehen, bis die dadurch veranlafste Störung in's Gleichgewicht gesetzt ist; in dieser, wenn auch noch so kurzen Zeit ist die Ladung der Batterie schon etwas heruntergesunken, und daraus folgt eine Abnahme der SW., die besonders bei nicht nachhaltiger Elektricität hervortritt. Besonders des Folgenden wegen habe ich geglaubt die vorstehenden Belege anführen zu müssen. Um nun die Elektricität nachhaltiger zu machen, nahm ich zu den nachstehenden Versuchen drei Flaschen in die Batterie und entfernte damit den störenden Umstand fast gänzlich. Die Beobachtungen geben bei unverändertem Schliefsungsdrahte:

Digitized by Google

1. 2′ Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,18	0,18½	0,18¼	7,72	9,51
36,00	0,22	0,22½	0,22¼	8,88	9,87
39,50	0,25	0,24½	0,24⅜	9,60	9,72
43,00	0,28	0,27½	0,27⅜	10,47	9,74
46,50	0,31	0,31	0,31	11,40	9,81
				Mittel =	9,73.

2. 4′ Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,2½	1,3	1,2⅜	12,39	15,25
36,00	1,9	1,9¼	1,9¼	14,08	15,64
39,50	1,14¼	1,13	1,13⅝	15,22	15,41
43,00	1,19	1,20	1,19½	16,75	15,58
46,50	1,26	1,26	1,26	18,46	15,82
				Mittel =	15,54.

3. 6′ Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,16½	1,16	1,16¼	15,90	19,57
36,00	1,22½	1,24	1,23½	17,72	19,69
39,50	1,30½	1,31	1,30¾	19,68	19,92
43,00	2,5½	2,5½	2,5½	21,39	19,90
46,50	2,13	2,12	2,12½	23,14	19,91
				Mittel =	19,80.

Ferner bei um 4′ K. verlängertem Schliefsungsdrahte:

4. 4′ Pl. Schliefsungsdraht um 4′ K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,27	0,27½	0,27¼	10,33	12,71
36,00	0,30	0,30½	0,30¼	11,19	12,43
39,50	1,2½	1,2½	1,2½	12,33	12,47
43,00	1,7½	1,8	1,7⅝	13,70	12,74
46,50	1,12	1,11	1,11½	14,67	12,62
				Mittel =	12,59.

5. 6′ Pl. Schliefsungsdraht um 4′ K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,6	1,7	1,6½	13,37	16,46
36,00	1,14	1,13½	1,13¾	15,25	16,94
39,50	1,18½	1,19	1,18¾	16,50	16,71
43,00	1,25½	1,25	1,25½	18,26	16,99
46,50	1,30½	1,30	1,30½	19,56	16,83
				Mittel =	16,80.

Digitized by Google

Endlich wurden 4′ Pl. vor dem Auslader in den Schliefsungsdraht eingefügt und 8′ K. in den Funkenmesser; hierbei ergab sich:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SW.	Red. SW.
36,00	0,30⅓	0,29	0,29⅔	11,03	12,25
39,50	1,½	1,½	1,½	11,81	11,95
43,00	1,6	1,6	1,6	13,24	12,32
46,50	1,9	1,9½	1,9¼	14,08	12,12
				Mittel =	12,16.

Der sichern Berechnung wegen lag mir noch das Bedenken vor, ob, wie hier beim Platin, so auch früher beim Kupferdraht die Angaben des Funkenmessers etwas gröfser geworden seyn würden, wenn man drei Flaschen statt zwei in die Batterie genommen hätte. Ich schaltete also bei einer aus drei Flaschen gebildeten Batterie 8′ K. in den Funkenmesser ein, während der Schliefsungsdrath unverändert war. Ich bekam:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SW.	Red. SW.
32,50	1,16	1,15⅔	1,15⅚	15,80	19,45
36,00	1,22	1,21	1,21½	17,26	19,20
39,50	1,27½	1,27½	1,27½	18,85	19,08
43,00	2,2¼	2,2¼	2,2⅜	20,61	19,18
46,50	2,9½	2,10½	2,10	22,52	19,37
				Mittel =	19,26,

also eine mit den frühern Beobachtungen vollkommen übereinstimmende Zahl. Hiernach kann zunächst die letzte Beobachtungsreihe ohne Weiteres berechnet werden. Setzt man die Länge von 4′ Pl. $= l$, so hat man $\frac{8}{l+14,7} = \frac{12,16+2,61}{40,00}$ und daraus $l = 6,56$, so dafs 4′ Pl. dieselbe Wirkung als 6′,56 K. hervorbringen. Schreitet man darauf zur Berechnung der fünf ersten Reihen, so wird man finden, dafs sie auf keine Weise mit einander zu vereinigen sind, wenn man aus ihnen für 4′ Pl. eine ähnliche Zahl erhalten und nicht m, was doch unmöglich ist, mit einem negativen Werthe einführen will. Da nun gegen $m = 2,61$ kein Bedenken vorliegt, so hat man in den drei ersten Reihen die Länge von

4′

Digitized by Google

4′ Pl. = 5′,7 K. und in den beiden andern = 6′,6 K. zu nehmen; damit erhält man folgende Zusammenstellung:

Schliefsungsdraht unverändert.			Schldr. um 4′ K. verlängert.		
Eingesch. Dr.	SVV. beob.	SVV. ber.	Eingesch. Dr.	SVV. beob.	SVV. ber.
2′ P. = 2′,85 K.	9,73	9,33	—	—	—
4′ P. = 2′,70 K.	15,54	15,78	4′ P. = 6′,6 K.	12,59	12,65
6′ P. = 2′,55 K.	19,80	19,82	6′ P. = 9′,9 K.	16,80	16,61

Auch hier ist die Uebereinstimmung befriedigend zu nennen, weil die Beobachtungen der Verhältnisse wegen nicht ganz dieselbe Schärfe haben, wie die frühern mit stärkerem Kupferdraht. Die somit gefundene Thatsache, dafs bei vergröfsertem Schliefsungsbogen der Platindraht wie ein etwas längerer Kupferdraht einwirkt, ist meinen frühern Beobachtungen über die compensirten Drahtlängen vollkommen entsprechend, auch läfst sich der Grund hiervon nach den bisherigen Vorlagen leicht einsehen. Schon oben bemerkte ich, dafs auf einem feinern Drathe wegen der zusammengedrängten Elektricität die Spannkraft wächst und dadurch auf den übrigen Theil des Schliefsungsbogens theils aufstauend, theils die Spannung vermindernd einwirkt. Diesem Andrange widersteht aber der übrige Schliefsungsbogen desto weniger oder desto mehr, einen je kleinern oder einen je gröfsern Raum er durch seine Länge darbietet; ist er gröfser, so macht sich die Kraft des feinen Drahtes bemerklicher und er erscheint länger, ist er kleiner, so kann sich die Kraft weniger zeigen und der feine Draht erscheint kürzer.

Nehmen wir nun alle Thatsachen zusammen, die in dem Vorstehenden enthalten sind, so können wir auf die Vertheilung der Elektricität bei verzweigtem Schliefsungsdrahte, also auf den Gegenstand übergehen, den ich seit längerer Zeit durch Messungen mit dem Luftthermometer aufzuhellen mich bemüht habe. Durch zahlreiche Versuche glaube ich bewiesen zu haben, dafs die Vertheilung in die Zweige sich umgekehrt zu den compensirten Längen derselben stellt. Unter compensirte Länge eines Drahtes ist aber jetzt die-

Digitized by Google

jenige Länge eines Normaldrahtes zu verstehen, die eine gleiche Spannungsdifferenz wie jener an ihren Endpunkten hervorbringt. Bezeichnen wir also den Spannungsunterschied an den Endpunkten eines Drahtes, dessen compensirte Länge $= l'$ sey, mit q', mit C die Länge des übrigen Schliefsungsdrahtes, gleichfalls auf den Normaldraht reducirt, und mit Q die Spannung oder Schlagweite der Batterie, so erhält man l' aus $\frac{l'}{l'+C} = \frac{q'}{Q}$, also $l' = \frac{Cq'}{Q-q'}$; ebenso für einen zweiten Draht, der in denselben Schliefsungsbogen gebracht wird, $l'' = \frac{Cq''}{Q-q''}$, und hiermit $\frac{l''}{l} = \frac{q''(Q-q')}{q'(Q-q'')}$, dieselbe Formel, die ich in der vorigen Abhandlung aufgestellt habe. Ferner lehren die vorstehenden Thatsachen, dafs die compensirte Länge desselben Drahtes sich nicht gleich bleibt, sondern bei feinen Sorten mit der Länge des Schliefsungsbogens wächst; diefs ist wieder eine Thatsache, die ich früher mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte. Nur ein einziges Bedenken liegt noch vor, das ich berühren mufs, und um dessenwillen vielleicht noch einmal recht sorgsame Thermometerbeobachtungen zu machen sind, bei welchen die Zweige, nicht wie früher bei mir spiralförmig, sondern geradlinig eingeschaltet werden. Es fragt sich nämlich, ob man in die vorstehende Formel für q', q'' die unmittelbar am Funkenmesser beobachteten Zahlen eintragen müsse, oder dieselben um m vermehrt, wonach sie erst den wahren Spannungsunterschied angeben. In der vorigen Abhandlung, in der ich die Verhältnisse noch nicht vollständig kannte, nahm ich die beobachteten Werthe unmittelbar in Rechnung und fand nahe die richtigen Resultate; nach den nun beendeten Untersuchungen scheint es jedoch nothwendig m hinzuzufügen, um für alle Fälle die Gültigkeit der Formel zu bewahren. Gehen wir zur Beurtheilung dieses Punktes auf die Thatsachen ein, wie sie eben vorliegen. Gesetzt der einfache Schliefsungsdraht enthalte 8′ K., der eine Zweig 4′ Pl. und der andere

Digitized by Google

12′ K. Schaltet man zuerst nur 4′ Pl. ein, so entsteht an seinen Endpunkten ein Spannungsunterschied, wie ihn etwa 6′ K. hervorbringen würden, und dabei wird die Spannung auf dem einfachen Draht zurückgetrieben. Die 12′ K. ebenso einzeln eingeschaltet geben den ihnen entsprechenden Spannungsunterschied, ohne noch weiter auf den einfachen Draht einzuwirken. Schaltet man jetzt beide Drähte zugleich ein, so theilt sich der Strom in die beiden Zweige, auf den Platindraht kommen $\frac{2}{3}$, auf den Kupferdraht $\frac{1}{3}$ der Stromstärke; auf beiden steigt wieder die Spannung und setzt sich im Allgemeinen in's Gleichgewicht, wenn an den beiden Endpunkten der Zweige der Spannungsunterschied so ist, dafs beide Zweige zusammen gleich einem Draht von $\frac{1}{3}$ Länge der 12′ K. oder von $\frac{2}{3}$ Länge der 4′ Pl. wirken, was eben auf dasselbe hinauskommt. Allein das vollständige Gleichgewicht ist damit keineswegs schon hergestellt, denn der Platindraht wirkte rückwärts auf die übrigen 8′ K. des Schliefsungsdrahtes ein, die 12′ K. thaten es nicht; somit stehen jetzt die 12′ K. im Nachtheil und werden etwas mehr Elektricität als $\frac{1}{3}$ auf sich nehmen müssen, oder, was dasselbe ist, die compensirte Länge des Pl. wird sich etwas gröfser herausstellen. Wie grofs dieser Unterschied ist, möchte durch Versuche schwer zu ermitteln seyn, da die gefundenen Zahlenwerthe zu nahe an einander rücken, um einen sichern Schluſs zu erlauben; nur eine theoretische Betrachtung kann diese Aufgabe vollständig zum Schlusse bringen. Rechnet man indefs nach der mitgetheilten Formel so, dafs man zu q', q'' die constante Gröfse m hinzunimmt, so wird man, wenn man die compensirten Längen feiner Drähte gegen einen längern Kupferdraht sucht, wie diefs in der vorigen Abhandlung geschehen ist, den Werth des feinen Drahtes zu klein erhalten; läfst man dagegen m weg, so wird sich der Fehler ziemlich ausgleichen, wie die dortigen Beobachtungen zeigen. Wie die Sachen jetzt liegen, möchte ich rathen, durch den Funkenmesser nur die compensirten Längen von ziemlich gleich langen Drähten zu bestimmen, indem bei diesen es sich bis auf

Digitized by Google

eine unbedeutende Differenz ganz gleich bleibt, ob man *m* beachtet oder nicht; will man jedoch kürzere feine Drähte auf viel längere und stärkere beziehen, so lasse man lieber *m* weg, wobei man ein genaueres Resultat erlangen wird, als ohne solche Vorsicht. Allein diese Dinge betreffen nur Kleinigkeiten, nur geringe Correctionen in den Zahlenwerthen, sie stören im Allgemeinen die Grundsätze nicht, die ich bisher über die Verzweigung des Stromes aufgestellt habe, und an deren Richtigkeit nach den nun vorliegenden Thatsachen wohl kein Zweifel übrig bleiben dürfte. So haben uns denn diese Versuche ein bestimmtes Resultat gegeben, allein sie bringen von der andern Seite wieder neue Fragen vor, auf die wir die Antwort bei unsern jetzigen Kenntnissen schuldig bleiben müssen. Man hat bisher das Wesen der freien und gebundenen Elektricität auf verschiedene Weise definirt; ich will auf diese Streitfragen nicht eingehen, sondern nur ein Merkmal hervorheben, wodurch sich beide sicher nach der Meinung aller Physiker unterscheiden. Der freien Elektricität kommt eine Schlagweite zu, die gröfser oder geringer seyn kann, der gebundenen fehlt sie. Nun läuft nach den obigen Versuchen auf dem Schliefsungsdrahte durch alle Querschnitte mit gleicher Stärke die freie Elektricität im Innern der Batterie nach der gebundenen äufsern, und verliert, je weiter sie kommt, desto mehr an Schlagweite. Wie ist also, werden wir fragen, der Zustand der Elektricität beschaffen, nach welchem dieselbe Quantität auf derselben Masse Metall vereinigt eine gröfsere oder geringere Schlagweite haben kann, was ist mit andern Worten halb, drittel u. s. w. freie oder gebundene Elektricität, und wie folgt dies Verhalten aus den bisherigen Definitionen? Vertheilt man ferner die Elektricität auf mehrere Zweige, wodurch erlangen diese geringern Quantitäten wieder vermehrte Spannung, ohne doch das Thermometer auf andere Weise zu afficiren, als es ihrer Quantität zukommt? Diefs sind sicherlich Fragen, zu denen die genügende Antwort fehlt.

Digitized by Google

Anhang. Bemerkungen zur Theorie des Blitzableiters.

Die Beziehungen der vorstehenden Untersuchungen auf die Theorie des Blitzableiters treten schon von selbst so deutlich hervor, dafs es mir nur weniger Worte zu bedürfen scheint, um die Hauptpunkte festzustellen. Betrachtet man nämlich den Blitzableiter von C Fufs Länge, auf welchen der Blitz mit einer gewissen Schlagweite Q fällt, und auf welchem er bis zum Erdboden hin seine freie Spannung verliert, als den gleichförmigen Schliefsungsdraht einer elektrischen Batterie, so besitzt der elektrische Schlag in L Fufs Entfernung vom Erdboden eine Spannkraft $= \frac{L}{C} Q$, und er vermag damit, da $m = 2{,}61$ hier in $\frac{2{,}61}{40{,}00} Q = 0{,}065\, Q$ übergeht, auf einen nahe gebrachten Leiter, der gleichfalls zum Erdboden führt, noch mit einer Schlagweite $= \left(\frac{L}{C} - 0{,}065\right) Q$ überzuspringen. Von dem Widerstande, welchen dieser genäherte Leiter darbietet, wird im Allgemeinen diese Schlagweite in keiner Beziehung geändert, nur die Quantität der überströmenden Elektricität richtet sich nach dem umgekehrten Verhältnifs der compensirten Längen dieses Leiters und der letzten L Fufs des Blitzableiters. Hiernach hat man von ganz schlechten Leitern in der Nähe der Blitzstange wohl kaum etwas zu besorgen, da wahrscheinlich ihre compensirten Längen auch beträchtlich sind, das Schlimmste dagegen von Drähten, selbst den feinsten, die continuirlich oder in kurzen Distanzen von einander getrennt zum Erdboden hingehen. (Man vergl. die Angaben von Reich; diese Ann. Bd. 65, S. 607.) Wo gerade solche gefährliche Stellen zu schützen sind, läfst sich nur der Gebrauch einer sehr hohen Blitzstange anrathen, die sich bei der gefährlichen Stelle in mehrere Arme spaltet. Die Höhe der Blitzstange C verringert dann die Schlagweite $\left(\frac{L}{C} - 0{,}065\right) Q$, und die Verzweigung verkleinert den Werth von L, ohne jedoch, wie das Frühere zeigte, die Spannung mit der Quan-

Digitized by Google

tität der Elektricität herabzusetzen. Um ein Beispiel zu geben, so liege die gefährliche Stelle, wo ein Abspringen des Blitzes zu besorgen ist, 10 Fufs über dem vollkommen feuchten Erdboden; auf einer einfachen Blitzstange von 15 Fufs Höhe hat die Elektricität an dem genannten Punkte noch 0,602 Q Schlagweite; nimmt man dagegen eine Blitzstange von 30′ Höhe und läfst die unteren 12′ in vier Arme sich spalten, so wird die Schlagweite auf 0,018 Q herabgebracht. Ich will zu dem Vorstehenden nur einige Belege beibringen. Die Batterie bestand aus drei Flaschen, der Schliefsungsdraht enthielt erst 2′ K., dann den Auslader $=0',7$ K. bis M, endlich noch 11′ K., die bis zur Aufsenseite der Batterie reichten. Von der Stelle M ging über den Funkenmesser eine zweite Ableitung zum Erdboden, bestehend 1) aus 3′ K., 2) aus 20′ Neusilber V, 3) aus 20′ Neus. V, die mit ihrem Ende in ein Trinkglas mit Wasser gingen, aus welchem in zwei bis drei Zoll Entfernung ein neuer Draht zur Aufsenseite der Batterie führte. Somit konnte die Schlagweite der Stelle M für diese drei Fälle bestimmt werden. Die Beobachtungen gaben:

Erster Fall.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	2,3	2,4	$2,3\frac{1}{2}$	20,90	25,72
36,00	2,14	2,13	$2,13\frac{1}{2}$	23,40	26,00
39,50	2,25	2,24	$2,24\frac{1}{2}$	26,14	26,47
43,00	3,3	3,1	3,2	28,52	26,53
46,50	3,11	3,11	3,11	30,77	26,47
				Mittel	=26,49.

Zweiter Fall.

43,00	3,5	3,5	3,5	29,27	24,21
46,50	3,13	3,13	3,13	31,27	26,90
				Mittel	=27,05.

Dritter Fall.

43,00	3,4	3,5	$3,4\frac{1}{2}$	29,15	27,12
46,50	3,13	3,13	3,13	31,27	26,90
				Mittel	=27,01.

Zuerst zeigt sich hier wieder bei der bessern Ableitung im ersten Fall eine geringere Schlagweite, nur nicht so

Digitized by Google

auffallend wie in dem Beispiel der vorigen Abhandlung, wo die Länge des Kupferdrahts hinter der untersuchten Stelle noch bedeutender war. Den Grund dieser Erscheinung lehren die beiden ersten Beobachtungen in Reihe 1; es geht dem Abspringen ein neuer Gleichgewichtszustand auf dem Schliefsungsdrahte zuvor, der, je mehr Elektricität sich entfernen will, ein desto nachhaltigeres Wirken der Elektricität verlangt, oder, wenn diefs nicht ist, ein Näherrücken der Kugeln, um den Funken sicher zu erhalten. Die Stelle *M* besitzt nach der Theorie eine SW. $= \frac{11 \times 40{,}00}{14{,}7} - 2{,}61$ $= 27{,}32$, was mit der Beobachtung übereinstimmt. Als noch 4′ K. vor dem Auslader eingefügt waren, ergab sich bei einer Ableitung mit 3′ K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SW.	Red. SW.
43,00	2,7	2,7	2,7	21,77	20,25
46,50	2,14	2,15	2,14½	23,64	20,34
				Mittel =	20,30.

Nach der Theorie ist SW. $= \frac{11 \times 40{,}00}{18{,}7} - 2{,}61 = 20{,}92$, etwas zu grofs wegen der bessern Ableitung. Ferner wurden hinter *M* zwei Zweige aus 4′ und 8′ K. eingelegt und danach 3′ K. zur Batterie; die Ableitung am Funkenmesser bestand aus 20′ Neus. Die Beobachtungen lieferten:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel	SW.	Red. SW.
43,00	2,11	2,9	2,10	22,52	20,94
46,50	2,19	2,18	2,18½	24,64	21,20
				Mittel =	21,07.

Die Theorie verlangt, da 4′ K. und 8′ K. = 2′,77 K. ist, SW. $= \frac{5{,}77 \times 40{,}00}{9{,}47} - 2{,}61 = 21{,}67$, was hinreichend genau mit der Beobachtung übereinstimmt. Um auch ein Beispiel von dem Abspringen von einem Zweige zu geben, bildete ich zwischen dem 1′ K. und den letzten 3′ K. des Schliefsungsdrahtes zwei Zweige von 4′ und 8′ K. und brachte *M* des Funkenmessers in der Mitte der 8′ K. an. 20′ Neus. gingen zum Erdboden. Es fand sich:

Digitized by Google

Lad. d. Batt.	Umdr.	Mittel.	SW.	Red. SW.
43,00	1,24 1,24	1,24	17,91	16,67
46,50	2,0. 1,31	1,31½	19,90	17,12
				Mittel = 16,90.

Nach der Theorie ist $SW. = \frac{4,385 \times 40,00}{9,47} - 2,61 = 15,91$,

hier etwas kleiner, weil sich wahrscheinlich die Zweige gegenseitig störten und deshalb einen gröfsern Werth von 4' und 8' K. bedingten. — In Betreff des Blitzableiters wäre es nur noch wünschenswerth zu wissen, welche Länge man für den wenn auch ganz feuchten Erdboden in Anrechnung bringen müsse, da man wohl schwerlich die Vernichtung der Spannkraft unmittelbar von der Oberfläche des Bodens an rechnen darf. Ich habe mich indefs vergeblich bemüht, die compensirte Länge einer Verbindung zu ermitteln, in der zwei kurze Kupferdrähte bis auf den Grund eines weiten Trinkglases mit Wasser reichten und darin 2 bis 3 Zoll aus einander standen. Wurde diese Leitung in den Funkenmesser bei unverändertem Schliefsungsbogen eingeschaltet, so war das Uebersprungen und Ausbleiben der Funken bei einer Ladung der Batterie zu 46,50 von 2,0 bis 3,16 Umdrehungen so unregelmäfsig, dafs aus dem Versuche kein mittlerer Werth abgeleitet werden konnte; das Gleichgewicht mufs sich hier zu langsam herstellen, als dafs ein regelmäfsiger und sich gleich bleibender Verlauf eintreten könnte. Als ich ferner das Ende des für die drei ersten Fälle eingerichteten Schliefsungsdrahtes durch Wasser hindurchgehen liefs, bekam ich bei einer Ladung der Batterie zu 46,50 an *M* mit einer Ableitung von 20' Neus. eine red. SW. = 27,97, mit einer Ableitung von 20' Neus. durch Wasser SW. = 28,19, endlich mit einer Ableitung von 3' K. SW. = 26,47. Doch mit geringern Ladungen der Batterie konnte ich nur kleinere Werthe bekommen. So reichen also auch diese Zahlen nicht hin, um die compensirte Länge des Wassers zu ermitteln.

Meiningen, 7. November 1845.

Digitized by Google

III. *Ueber die galvanische Polarisation und elektromotorische Kraft in Hydroketten;* *von E. Lenz und Saweljeo.*

(Aus dem *Bull. de la classe phys. math. de l'acad. d. scienc. de St. Petersb. T. V, p.* 1.)

1.

Wenn es jetzt allgemein anerkannt ist, dafs die Stärke des galvanischen Stroms von zwei Ursachen bedingt wird, einerseits nämlich von der *elektromotorischen Kraft* der die Kette constituirenden Substanzen, andererseits aber von *ihrem Leitungswiderstande*, so ist es unzweifelhaft von der höchsten Wichtigkeit, jedes dieser beiden bedingenden Elemente der Kette mit der gröfsten Sorgfalt zu studiren, und die Gesetze zu ermitteln, denen jedes von ihnen unterworfen ist. Allein trotz der vielen, z. B. über den Leitungswiderstand angestellten Untersuchungen sind wir doch weit davon entfernt, selbst hier das Phänomen vollständig ermittelt zu haben; so wissen wir zwar, wie der Widerstand der Flüssigkeiten von der Länge der durchlaufenen Schicht abhängt, wie er von ihrem Querschnitt bedingt wird (aber auch hier nur in dem Fall, dafs dieser nahezu für die Elektroden derselbe ist); allein über den absoluten Werth desselben bei verschiedenen Flüssigkeiten, über dessen Abhängigkeit von der Temperatur etc., sind wir noch ganz und gar im Dunkeln. Noch weniger bestimmt sind unsere Kenntnisse von den elektromotorischen Kräften; sie sind bisher vorzüglich mit dem Elektrometer untersucht worden, allein dieses Instrument, welches keinen streng messenden Versuch zuläfst, und welches überhaupt bei grofser Empfindlichkeit eine äufserst delicate Behandlung erfordert, um vor störender Einwirkung anderweitig wirkender Spannungselektricität gesichert zu seyn, hat in der That Resultate geliefert, die von Einigen ermittelt, von Anderen geradezu wi-

Digitized by Google

derstritten wurden, und die uns bisher so gut wie gar nichts nach wirklichem Maafse geliefert haben. Die Behandlung dieses Gegenstandes in der geschlossenen Kette wird ebenfalls sehr schwierig durch die beständigen Veränderungen, denen er unterworfen ist, und dieses ist ohne Zweifel die Ursache, weshalb wir, aufser einzelnen Bestimmungen, keine allgemeinen Untersuchungen besitzen.

Der nachfolgende Aufsatz soll einen Beitrag zur näheren Kenntnifs der die elektromotorische Kraft bedingenden Umstände liefern; er enthält die Frucht zahlreicher Versuche, die seit langer Zeit begonnen und zum Theil wieder verworfen werden mufsten, und die nach unserer eigenen Meinung keineswegs als den Gegenstand erschöpfend angesehen werden können, die aber dennoch über einige wichtige Punkte hinreichende Auskunft zu geben scheinen.

Die elektromotorische Kraft in der galvanischen Kette, man mag ihre Ursache im Contact oder in der chemischen Action suchen, wird jedenfalls auf den Stellen der Kette rege, wo die verschiedenartigen Elemente, welche die Kette construiren, mit einander in Berührung kommen; sie wird sich im Allgemeinen ändern, sobald die Natur der sich berührenden Substanzen sich ändert. Da nun eine solche Aenderung in der Regel durch den Strom selbst bewirkt wird, so mufs die elektromotorische Kraft zum Theil eine Function des Stromes seyn, und wir werden daher darauf geführt, zweierlei elektromotorische Kräfte zu unterscheiden, *diejenige*, welche durch die ursprüngliche Anordnung der Kette bedingt wird, und *diejenige*, welche in Folge der Wirkung des in der Kette hervorgerufenen galvanischen Stroms eintritt. Diese Unterscheidung hat man in der That schon seit langer Zeit gemacht, und für die erste ursprüngliche Wirkung den Namen der *elektromotorischen Kraft* beibehalten, den zweiten Theil der Wirkung aber unter dem Namen *Polarisation der Elektroden* begriffen. Allein es ist rathsam, auch bei dieser Polarisation noch zweierlei zu unterscheiden, was nicht immer mit Sorgfalt geschehen ist, nämlich die *Aenderung der elektromotorischen Kraft*, die

Digitized by Google

durch chemische Veränderung der Elektrodenplatten bedingt wird, und *diejenige*, die nicht durch eine im gewöhnlichen Sinne genommene chemische Aenderung der Platten, sondern durch eine eigenthümliche Einwirkung der an ihnen auftretenden Gase entwickelt wird, und die sich, wie bekannt, in so hohem Grade merklich macht an Platin-Elektroden, welche in verdünnte Säure tauchen. Wir werden nur diese letzte Wirkung unter dem Namen *Polarisation der Platten* verstehen, die erstere aber mit der allgemeinen Benennung *Verminderung der elektromotorischen Kraft* bezeichnen. Es sind die Erscheinungen der Polarisation, die uns zunächst beschäftigen sollen.

2.

Es ist bekannt, dafs das Agometer nach einer von Wheatstone zuerst angegebenen Anwendung besonders geeignet ist zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft; dieser Methode haben wir uns durchgängig bedient, dabei aber die im *Bulletin* (*Classe phys.-math. I, p.* 209) [1]) beschriebene und geprüfte Tangentenbussole angewendet, so dafs die Stromstärke uns jedesmal genau in der dort angegegebenen Einheit bekannt war. Wir erwähnen hier, dafs übereinstimmend mit dem so eben citirten Aufsatze, *unsere Stromeinheit* diejenige war, die die Nadel des Multiplicators um 1° abweichen macht, *unsere Widerstandseinheit* diejenige einer Windung des Agometers (*A*), *unsere elektromotorische Einheit* aber diejenige, welche beim Widerstand 1 den Strom 1 hervorbringt. Unser Verfahren war dem gemäfs also das folgende:

Der Apparat, an welchem die elektromotorische Kraft oder die Polarisation gemessen werden sollte, bestand aus zwei durch einen porösen Thonbecher getrennten Flüssigkeiten, von denen die äufsere sich in einem cylindrischen Gefäfse, die innere in dem Thonbecher befand; in jeder war eine Metallplatte als Elektrode eingetaucht. Dieser Apparat, den wir der Kürze halber die *Flüssigkeitszelle* nennen wollen, wurde mit dem Multiplicator und dem Agometer zusammen in eine Daniell'sche Kette gebracht, in-

1) Annalen, Bd. 59, S. 203.

Digitized by Google

dem die Elektrodenplatten durch Klemmschrauben mit den Zuleitungsdrähten in Verbindung gesetzt wurden. Der Durchmesser des äufseren Cylinders betrug 3,3 Zoll, der des inneren Thoncylinders 2 Zoll, die Dicke des Thons 0,1 Zoll, die Höhe der Flüssigkeit betrug 4,4 Zoll, die Breite der Metallplatte war 0,9, die Höhe 4,3 Zoll und ihre Distanz war 1,2 Zoll. Alle diese Maafse sind nur annähernd zu nehmen, da sie auf das zu untersuchende Phänomen ohne Einflufs sind, und es nicht in unserem Zwecke lag, den Leitungswiderstand zu bestimmen. Uebrigens aber war der Abstand der Platten immer constant.

Zuweilen, aber selten, wurde auch nur *eine* Flüssigkeit ohne Thonbecher gebraucht, und dann war sie in einem viereckigen Glastroge enthalten; es wäre aber überflüssig die Dimensionen hiervon anzugeben, da dieser Apparat nur bei einigen der zuerst anzuführenden Versuche angewendet wurde, und die Form des Apparats hier ohne Einflufs ist.

Wenn die auf die oben angegebene Weise zusammengesetzte Kette geschlossen war, so wurde der Strom vermittelst des Agometers auf eine bestimmte Stärke F (bei uns 20°) gebracht und der Agometerwerth a abgelesen; dann wurde ein zweiter Strom F' (bei uns 10°) vermittelst der Agometerstellung a' erhalten, und endlich wieder der Strom F. Hierauf ward die Flüssigkeitszelle aus der Kette gelassen, und der Strom anfangs wieder auf F, dann auf F' gebracht bei den Agometerstellungen a_0 und a'_0 und zuletzt wieder auf F. Für den Strom F haben wir also *mit der Flüssigkeitszelle* zwei Agometerangaben a, aus denen das Mittel genommen wurde, und eben so *ohne Flüssigkeitszelle* zwei bei der Agometerangabe a_0, aus welchen ebenfalls das Mittel genommen wurde; für den Strom F' aber in jedem Fall eine Agometerablesung. Endlich ward die ganze Beobachtungsreihe für die Flüssigkeitszelle nochmals wiederholt, und aus der ersten und dritten Reihe wiederum das Mittel genommen, da sie ganz gleichbedeutend waren, und nur dazu dienten, um zu erkennen, ob keine Veränderung in der Kette vorgegangen war, oder wenn

Digitized by Google

eine geringe stattgefunden, diese kleine Veränderung, in der Voraussetzung, sie sey der Zeit proportional gewesen, zu eliminiren.

Als Erläuterung zu dem Obigen wollen wir hier einen Versuch anführen, bei welchem Salpetersäure zwischen Platinelektroden der Einwirkung des Stroms ausgesetzt war:

Ablenk. d. Multipl.	mit d. Zelle		ohne d. Zelle		mit d. Zelle	
20°	8,78		12,08		8,78	
10°	26,10	8,76	32,02	12,11	26,19	8,79
20°	8,74		12,14		8,80	

hieraus ergiebt sich, indem aus der zweiten und vierten Reihe das Mittel genommen wird:

für $F = 20{,}85$ $a = 8{,}77$ $a_0 = 12{,}11$
$F' = 10{,}10$ $a' = 26{,}14$ $a'_0 = 32{,}02.$

Nennt man nun den Widerstand sämmtlicher Theile der Kette, aufser der Flüssigkeitszelle, L, den der Zelle λ, die elektromotorische Kraft der Kette K, die der Flüssigkeitszelle k, und die Polarisation derselben p, so ist:

$$F = \frac{K}{L+a_0} \qquad F = \frac{K-(k+p)}{L+\lambda+a}$$
$$F' = \frac{K}{L+a'_0} \qquad F' = \frac{K-(k+p)}{L+\lambda+a'},$$

durch Combination beider Werthe von F und beider Werthe von F', und nach gehöriger Vereinfachung der Gleichungen erhalten wir:

$$a_0 = \lambda + a + \frac{k+p}{F}$$
$$a'_0 = \lambda + a' + \frac{k+p}{F'}$$

woraus durch Subtraction $a'_0 - a_0 = (a' - a) + (k+p)\left(\frac{1}{F'} - \frac{1}{F}\right)$.

Nennt man die Differenz der Agometerablesungen ohne Flüssigkeitszelle $a'_0 - a_0 = \Delta_0$, und eben so die Differenz der Agometerablesungen mit Flüssigkeitszelle $a' - a = \Delta$, so ergiebt sich:

$$k+p = \frac{FF'}{F-F'}(\Delta_0 - \Delta).$$

Da bei unseren Versuchen immer dieselben Ablenkungen 20° und 10° angewendet wurden, welche den Strö-

Digitized by Google

men $F=20{,}85$ und $F'=10{,}10$ entsprechen, so ist $\frac{FF'}{F-F'}$ $=19{,}59$ ein constanter Coëfficient, mit welchem $\Delta_0-\Delta$ multiplicirt werden mufs, um die Gröfse $k+p$ in den von uns angenommenen Einheiten zu erlangen. Bei den nachfolgenden Versuchen haben wir die Multiplication mit $\frac{FF'}{F-F'}$ unterlassen, der Einfachheit wegen, was mit anderen Worten heifst, wir haben die Einheiten so angenommen, dafs $\frac{FF'}{F-F'}=1$ wird, und nur ganz zuletzt in den Endresultaten haben wir mit dem Coëfficienten multiplicirt.

Für unser Beispiel haben wir $\Delta_0=a'_0-a_0=19{,}91$ und $\Delta=a'-a=17{,}37$, also:

$$k+p=19{,}59.2{,}54.$$

3.

Unsere ersten Versuche hatten zum Zweck, die Polarisation p der Elektroden zu bestimmen; es mufsten dieselben also so angestellt werden, dafs aus dem durch diese eben erläuterte Methode ermittelten Werthe von $k+p$ der Werth k oder die elektromotorische Kraft entweder $=0$ war, oder es mufste der Werth von k besonders bestimmt und dann $k+p$ davon befreit werden. Zuerst wählten wir den ersten Weg, gingen aber später auch zu dem zweiten über.

Das einfache Mittel, um $k=0$ zu erhalten, setzt voraus, dafs als Elektroden zwei durchaus gleichartige Platten, welche in gleiche Flüssigkeiten tauchen, angewendet werden; allein die Platten müssen nicht nur ursprünglich gleichartig seyn, sondern sie müssen auch während der Dauer des Versuchs gleichartig bleiben, oder es mufs der oben mit »Veränderung der elektromotorischen Kraft« bezeichnete Umstand vermieden werden. Dieses zu bewirken, gelingt nur in wenigen Fällen vollständig, da die Anode gewöhnlich durch den an ihr entwickelten Sauerstoff sich mehr oder weniger ändert; oft geschieht dieses auch mit der Kathode.

Digitized by Google

Die erste Frage, die wir uns in Hinsicht auf die Polarisation vorlegten, war, ob dieselbe beim Durchgang des galvanischen Stroms durch eine Flüssigkeitszelle immer stattfindet oder nicht? Jeder, der sich mit Versuchen der Art beschäftigt hat, wird bald auf den schon mehrerseits ausgesprochenen Umstand geführt, dafs der Grund der Polarisation in der Einwirkung der Gase, welche sich an den Elektroden entwickeln, auf diese selbst zu suchen sey; schon die so leicht bei schwächeren Strömen zu erlangende Erfahrung, dafs, wenn man gesäuertes Wasser zwischen Platinplatten zersetzt und dann plötzlich die Richtung des Stroms ändert, die Gasentwicklung in dem Zersetzungsapparate nicht sogleich, sondern erst nach einer gewissen Zeit beginnt, läfst eine Art Verbindung der Gase mit den Elektrodenplatten vermuthen, deren Natur uns völlig unbekannt ist, die aber nichts destoweniger sich durch die Polarisationserscheinungen offenbart. Wir untersuchten also zuerst, ob nicht bei Beseitigung der Gasentwicklung auch die Polarisation der Elektroden beseitigt wird. Die Schwierigkeit, den oben bezeichneten Umstand der Verminderung der elektromotorischen Kraft zu beseitigen, hat uns nur in drei Fällen erlaubt, die Entscheidung zu suchen, *nämlich* wenn zwei Kupferelektroden in Kupfervitriollösung tauchten, und wenn amalgamirte Zinkelektroden und Kupferelektroden in verdünnte Salpetersäure tauchten.

1) Wenn die Flüssigkeitszelle aus Kupferplatten besteht, die in Kupfervitriol tauchten, wo also die Flüssigkeiten im inneren und äufseren Gefäfs unseres Apparats ein und dieselbe Kupfervitriollösung war, so wird bekanntlich an der Anode Kupfer gelöst, an der Kathode aber in metallischer Form reducirt, und es zeigt sich keine Spur von Gas. Die Kathode wird alsdann mit dem völlig reinen metallischen Kupferüberzug der galvanoplastischen Reduction bedeckt, die Anode aber schwärzt sich gewöhnlich etwas, so dafs die Platten in der That nicht ganz gleichartig bleiben, jedoch ist die dadurch erzeugte elektromotorische Kraft nur unbedeutend. Vier Versuche, bei welchen die Richtung

Digitized by Google

der Ströme in der Flüssigkeitszelle beständig geändert wurden, gaben folgende Werthe für $\Delta_0 - \Delta$:

1) $\Delta_0 - \Delta = 0{,}04$
2) $= 0{,}06$
3) $= 0{,}14$
4) $= 0{,}03$.

Es hat also $k+p$ unserer Formel einen sehr geringen positiven Werth, der höchst wahrscheinlich daher rührt, dafs k nicht völlig Null ist, da p bei späteren Versuchen, wenn eine Polarisation bei Kupferplatten stattfindet, immer einen unvergleichlich gröfseren Werth erhielt.

2) Wenn amalgamirte Zinkplatten in Salpetersäure von ziemlich bedeutender Concentration tauchen und ein Strom hindurchgelenkt wird, so zeigt sich anfangs an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode aber keine Spur von Gas. Wenn man in diesem Zustande $k+p$ bestimmt, so erhält man dafür einen bedeutenden Werth von (nahezu 1,00); allein nach einiger Zeit hört die Wasserstoffgasentwicklung auf, und man sieht weder an der Anode noch an der Kathode eine Spur von Gas, statt dessen sich an der Kathode salpetrige Säure in der Flüssigkeit löst. Wir begannen den Versuch nun erst, nachdem die Gasentwicklung ganz aufgehört hatte, und erhielten bei einer Mischung

von 60 Th. Säure und 100 Th. Wasser	1)	$\Delta_0 - \Delta = 0{,}07$
	2)	$= 0{,}01$
- 25 - - - 100 - -	3)	$= 0{,}03$
	4)	$= 0{,}00$.

Diese Werthe nähern sich der Null noch mehr.

3) Endlich stellten wir eine ganz ähnliche Versuchsreihe, wie die vorige, in verdünnter Salpetersäure an, aber statt mit Zink, mit Kupferelektroden; es ergab sich für 3 Th. Säure und 100 Th. Wasser $\Delta_0 - \Delta = -0{,}01$, dagegen ergab sich $\Delta_0 - \Delta = 2{,}04$, so lange an der Kathode noch Wasserstoffgas erschien.

Die in No. 1, 2 und 3 erhaltenen Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ sind, wenn keine Gasentwicklung stattfand, der Null so nahe, dafs wir zu dem Schlufs berechtigt sind: die Polarisation der Elektroden ist eine Folge der sich an ihnen entwik-

Digitized by Google

wickelnden Gase, und findet nicht statt, sobald die Gasentwicklung aufhört.

4.

Nehmen wir den so eben erhaltenen Satz als bewiesen an, dafs nämlich die Polarisation durch die Gasentwicklung an den Elektroden bewirkt ist, und Null gesetzt werden kann, wenn diese nicht vorhanden ist, so ist uns damit ein Mittel geboten, die Erscheinung der Polarisation an jeder Elektrode besonders zu studiren. Nehmen wir als Beispiel die Zersetzung des gesäuerten Wassers zwischen Platinelektroden, so können wir die dabei hervorgerufene Polarisation als aus 2 Th. bestehend ansehen, aus der an der *Anode* und aus der an der *Kathode* bewirkten, erstere durch Sauerstoffgas, die andere durch Wasserstoffgas. Wir messen also hier, wo $k=0$ ist, in *p die Summe beider Polarisationen.* Wiederholen wir aber denselben Versuch, während die Platinplatten in Salpetersäure tauchen, so erhalten wir an der Anode wiederum Sauerstoffgas, an der Kathode aber keines, indem sich hier die salpetrige Säure ohne sichtbare Gasentwicklung bildet; hier wird also, wenn p bestimmt wird, dieses p die Polarisation des *Platins im Sauerstoff* ausdrücken, und wenn wir dasselbe von dem vorigen Werthe abziehen, so erhalten wir die Polarisation des *Platins im Wasserstoffgas.* Das Folgende enthält zunächst die hierüber angestellten Versuche.

1) Platinplatten in Salpetersäure.

Die angewendete Säure war die gewöhnliche, käufliche concentrirte Salpetersäure, die eine nicht unbedeutende Beimischung von Salzsäure enthielt. An der Kathode zeigte sich keine Spur von Gas; der Werth von a war in allen vier Bestimmungen constant. Es ergab sich in vier Versuchen:

$$\left.\begin{aligned} A_0 - A &= 2{,}41 \\ &= 2{,}52 \\ &= 2{,}54 \\ &= 2{,}43 \end{aligned}\right\} \text{ im Mittel } 2{,}48.$$

Digitized by Google

Als wir ganz reine Salpetersäure anwendeten, ergab sich:

$$A_0 - A = 2{,}66;$$

allein da für alle späteren Versuche die frühere Säure angewendet wurde, so werden wir uns immer der Gröfse 2,48 bedienen. Wahrscheinlich rührt der geringere Werth hier von einem Theil mit dem Sauerstoff zugleich sich entwikkelnden Chlor her, dessen Polarisation, wie wir sehen werden, nahezu Null ist.

2) Platinplatten in Schwefelsäure.

Die Säure hier, wie in allen zukünftigen Fällen, war eine Mischung von 100 Th. Wasser und 6 Th. käuflicher concentrirter Schwefelsäure, dem Volumen nach; ich werde sie 6*procentige Schwefelsäure* nennen. Es ergab sich:

$$A_0 - A = 5{,}46.$$

Allein es fand bei der letzten Bestimmung ein Umstand statt, der alle unsere Bemühungen, ein genügendes Resultat zu erlangen, vereitelte.

Es ist dieses die grofse Veränderlichkeit des Phänomens der Polarisation in diesem Falle. Während die vier Werthe a des Agometers, die wir nach unserem oben mitgetheilten Schema für jeden Versuch erhielten, in den mit der vorigen Flüssigkeitszelle angestellten Versuchsreihen, sehr constant waren, fanden wir sie hier sehr veränderlich, und zwar rasch abnehmend, so dafs es unmöglich war, ein Resultat mit Sicherheit zu ziehen, und also der Werth von 5,46 nur annähernd richtig ist. Nach ihr würde also die Polarisation des Platins in Wasserstoffgas $= 5{,}46 - 2{,}47$ seyn, d. h. also nahezu 3,00.

3) Amalgamirte Zinkplatten in 6procentiger Schwefelsäure.

Die Angaben des Agometers waren hier sehr constant: wir erhielten in zwei Versuchen:

$$\left.\begin{array}{l} A_0 - A = 1{,}01 \\ = 0{,}99 \end{array}\right\} \text{Mittel} = 1{,}00.$$

Da hier nur Wasserstoffgas an der Kathode erscheint, so

Digitized by Google

drückt die Zahl 1,00 also die Polarisation des Zinks im Wasserstoffgas aus.

4) Kupferelektroden in 6procentiger Schwefelsäure.

Aus einer Versuchsreihe, bei der die Oberfläche des Kupfers möglichst rein war, ergab sich:

$$A_0 - A = 2{,}15.$$

Es entwickelte sich nur an der Kathode Gas, es ist also 2,15 die Polarisation des Kupfers im Wasserstoffgase.

5) Zinnelektroden in 6procentiger Schwefelsäure.

Aus drei Versuchsreihen erhielten wir:

$$\left.\begin{aligned} A_0 - A &= 1{,}43 \\ &= 1{,}38 \\ &= 1{,}53 \end{aligned}\right\} \text{ im Mittel } = 1{,}45.$$

An der Anode erschien kein Gas, folglich ist 1,45 die Polarisation des Zinns im Wasserstoffgas.

6) Eisenelektroden in 6procentiger Schwefelsäure.

Eine Versuchsreihe ergab:

$$A_0 - A = 0{,}33,$$

welche die Polarisation des Eisens in Wasserstoffgas ist.

7) Graphitelektroden in concentrirter Salpetersäure.

Eine Versuchsreihe ergab:

$$A_0 - A = 1{,}26,$$

welche Zahl die Polarisation des Graphits oder Kohlenstoffs im Sauerstoff ausdrückt.

Um für die Zukunft uns kürzer ausdrücken zu können, werden wir die Polarisation eines Metalls durch Berührung mit einem Gase dadurch anzeigen, dafs wir die chemischen Zeichen beider neben einander stellen und mit einer Klammer umschliefsen, so dafs also

$$(\mathrm{Pt\,O}),\ (\mathrm{Pt\,H}),\ (\mathrm{Zn\,H}) \text{ etc.}$$

der Reihe nach bedeuten: Polarisation des Platins in Sauerstoff, des Platins in Wasserstoff, Zinks in Wasserstoff etc. Wir haben hiernach im Obigen gefunden die Polarisation des

Digitized by Google

Tabelle I.

Platin in Sauerstoff oder	(Pt O) = 2,48
Platin in Wasserstoffgas	(Pt H) = 3,00
Zink in Wasserstoffgas	(Zn H) = 1,00
Kupfer in Wasserstoffgas	(Cu H) = 2,15
Zinn in Wasserstoffgas	(St H) = 1,45
Eisen in Wasserstoffgas	(Fe H) = 0,33
Graphit od. Kohle in Sauerst.	(C O) = 1,25.

5.

In dem Bisherigen sind die Versuche mitgetheilt worden, bei denen der Werth von $\Delta_0 - \Delta$ unmittelbar die Polarisation p bestimmt, indem die elektromotorische Kraft k hier $= 0$ war. Wir wenden uns nun zu den Versuchen, wo dieses nicht mehr der Fall ist, wo also die Gröſse $\Delta_0 - \Delta$ die Gröſse $k + p$ angiebt, also beide Gröſsen auf andere Weise von einander getrennt werden müssen. Zuerst aber glauben wir die Frage erörtern zu müssen, ob die gefundenen Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ wirklich die einfache Summe der Gröſse $k + p$ giebt, wie wir stillschweigend vorausgesetzt haben, oder ob die Modification, welche die Polarisation p in der ursprünglichen elektromotorischen Kraft k hervorbringt, nicht vielleicht durch eine viel complicirtere Function beider ausgedrückt wird? — Es giebt ein ziemlich einfaches Mittel diese Frage auf experimentellem Wege zu beantworten. Nehmen wir z. B. eine galvanische Verbindung, wie sie ein Grove'sches Element darstellt, also:

$$\mathrm{Pt}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}.\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}\,\mathrm{Zn},$$

und leiten wir den Strom einer Daniell'schen Kette von etwa acht Paar durch dasselbe hindurch *zuerst* so, daſs in dem Elemente Zink die Anode, Platin die Kathode ist, so wird die elektromotorische Kraft des Elements mit der der Daniell'schen Kette in gleicher Richtung wirken und sich also mit ihr summiren, und es wird keine Gasentwicklung stattfinden, die Polarisation wird also hier Null seyn; kehren wir die Richtung aber *zweitens* in dem Elemente um, so wird die elektromotorische Kraft der der Kette entgegenwirken, und auſserdem entsteht durch Entwicklung von

Digitized by Google

Wasserstoff am Zink und Sauerstoff am Platin eine Polarisation, die jetzt, wie die elektromotorische Kraft selbst, der Kraft der Kette entgegenwirkt. Nehmen wir für die Polarisation immer das positive Zeichen an, so erhalten wir also im ersten Fall $-k$, im zweiten aber $k+p$, wenn sich beide wirklich einfach summiren; gab nun der erste Versuch $\Delta_0 - \Delta = m$, der zweite aber $\Delta_0 - \Delta = n$, so haben wir offenbar:

$$\begin{array}{rl} & -k = m \\ & +k+p = n \\ \hline \text{folglich durch Addition} & p = m+n. \end{array}$$

Nun ist p hier die Summe der Polarisation von Platin im Sauerstoff oder (PtO) und Zink im Wasserstoff (ZnH), folglich uns bekannt, und vergleichen wir diesen Werth mit dem aus der Beobachtung gefundenen $m+n$, so ergiebt sich die Zulässigkeit unserer Hypothese. Dieselbe Prüfung können wir anstellen, wenn wir statt des Zinks andere Metalle brauchen, deren Polarisation im Wasserstoff bekannt ist, also Eisen, Kupfer und Zinn.

Die Beobachtung ergab:

für	den gefund. Werth	aus Tab. I.	Differenz.
(PtO)+(ZnH)	$m+n = 3{,}29$	3,48	$= -0{,}19$
(PtO)+(CuH)	$= 4{,}50$	4,63	$= -0{,}13$
(PtO)+(FeH)	$= 2{,}56$	2,81	$= 0{,}25$
(PtO)+(StH)	$= 4{,}07$	3,93	$= -0{,}13$

zwar sind die Differenzen bedeutend genug, allein für Versuche der Art nicht zu bedeutend, da hier die *Veränderung der elektromotorischen Kraft*, von der wir früher sprachen, so schwer zu beseitigen ist. Auch sind die Zeichen bald positiv, bald negativ. Uebrigens wird die Richtigkeit der Annahme, dafs sich hier k und p einfach summiren, noch durch alle folgenden Untersuchungen mehr und mehr bestätigt.

6.

Indem wir es als erwiesen ansehen, dafs beim Zusammenwirken der elektromotorischen Kraft und der Polarisation, beide sich einfach summiren (im algebraischen Sinne), so wollen wir zuerst sämmtliche Beobachtungen, die wir angestellt haben, und wo alle störende Einflüsse *der Ver-*

Digitized by Google

änderung der elektromotorischen Kraft möglichst beseitigt sind, mittheilen. Wir werden aber auch hier eine abgekürzte Bezeichnung wie bei der Polarisation anwenden, und zwar so, dafs wir die chemischen Zeichen jedes Metalls und der Flüssigkeit, in welche es getaucht ist, neben einander stellen, aber ohne sie, wie bei der Polarisation, in Klammern zu schliefsen, und dann die durch die poröse Thonwand getrennten Flüssigkeiten mit einem + verbinden. Die Flüssigkeiten werden nun mit der in ihnen gelösten Säure oder dem in ihnen enthaltenen Alkali bezeichnet werden, ohne weiteres Zeichen, wenn die Lösung concentrirt ist, mit Aq. wenn sie bedeutend verdünnt ist. Nur für die Schwefelsäure, da sie immer in derselben Verdünnung gebraucht wurde (6 Th. $\ddot{S}$ auf 100 Th. Aq), brauchen wir blofs das Zeichen $\ddot{S}$. V bedeutet Kupfervitriol. So bedeutet also:

$$Zn\,\ddot{S} + Pt\,\ddot{N}$$

Zink in Schwefelsäure, verbunden mit Platin in concentrirter Salpetersäure, und eben so:

$$Fe\,\ddot{N}\,Aq + Cu\,V$$

Eisen in verdünnter Salpetersäure, verbunden mit Kupfer in Kupfervitriol. Endlich denken wir uns den Strom immer von der Linken zur Rechten gehend, so dafs also in unseren Beispielen Zn und Fe die Anoden, Pt und Cu die Kathoden sind.

Wenn bei einem Versuche Gasentwicklung stattfand, so setzen wir die dadurch bewirkte Polarisation mit ihren Zeichen dabei und verbinden sie mit einem +, indem wir ihre Richtung immer für positiv ansehen, die der elektromotorischen Kraft aber *positiv*, wenn sie mit dieser Richtung zusammenfällt, *negativ*, wenn sie ihr entgegengesetzt ist. Wenn wir also für

$$Zn\,\ddot{S} + Pt\,\ddot{N} = -4{,}28$$

finden, so ist das ein Zeichen, dafs der Strom von der Linken zur Rechten geht; denn die Polarisation, wenn sie stattgefunden hätte, wäre unstreitig dem ursprünglichen Strom von der Linken zur Rechten entgegengesetzt gewesen, und da wir sie als positiv annehmen, so bedeutet das angegebene

Digitized by Google

Zeichen eine umgekehrte Richtung, oder mit anderem Worte: beim negativen Werthe von k ist das links stehende Metall *positiv* gegen das rechts stehende, also das Zink gegen das Platin.

In der nachfolgenden Tabelle (II) enthält die *erste* Columne die Nummer des Versuches, die *zweite* die Bezeichnung der Substanz, für welche die elektromotorische Kraft bestimmt werden soll, die *dritte* die Angabe der Polarisation, welche bei dem Versuche stattfand, die *vierte* die Werthe, welche wir für $\Delta_0 - \Delta$ erhielten, die *fünfte* die nach der Tabelle (I) von der Polarisation befreiten Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ oder die elektromotorischen Kräfte k der in der zweiten Columne angegebenen galvanischen Combination. Die Bedeutung der *sechsten* und *siebenten* Columne wird später erörtert werden.

Digitized by Google

Tabelle II.

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$\Delta_0 - \Delta$.	k.	Berechnet $\Delta_0 - \Delta$.	Differenz.
1 [1])	$PtH_2Cl_2 + Pt\dot{\dot{N}}$	(PtCl)	0,24	0,24	0,26	+ 0,02
2	$Pt\dot{\dot{N}} + PtH_2Cl_2$	(PtO)+(PtH)	5,30	− 0,18	5,90	+ 0,60
3	$Pt\dot{\dot{S}} + Zn\dot{\dot{S}}$	(PtO)+(ZnH)	7,37	3,89	7,58	+ 0,21
4 [2])	$Pt\dot{\dot{N}} + PtK$	(PtO)+(PtH)	7,65	2,17	7,36	− 0,39
5	$PtH_2Cl_2 + Pt\dot{\dot{N}}$	(PtCl)	0,26	0,26	0,26	0,00
6	$Pt\dot{\dot{S}} + Pt\dot{\dot{N}}$	(PtO)	2,68	0,20	0,51	− 0,17
7	$Zn\dot{\dot{S}} + Pt\dot{\dot{N}}$	− − − −	− 4,29	− 4,29	− 4,17	− 0,12
8	$Pt\dot{\dot{N}} + Zn\dot{\dot{S}}$	(PtO)+(ZnH)	7,54	4,06	7,56	+ 0,02
9	$Pt\dot{\dot{S}} + Pt\dot{\dot{N}}$	(PtO)	2,62	0,14	2,51	− 0,11
10	$Pt\dot{\dot{N}} + Fe\dot{\dot{S}}$	(PtO)+(FeH)	5,57	2,76	5,89	+ 0,32
11	$Fe\dot{\dot{S}} + Pt\dot{\dot{N}}$	− − − −	− 3,01	− 3,01	− 2,92	− 0,09
12	$Pt\dot{\dot{N}} + Cu\dot{\dot{S}}$	(PtO)+(CuH)	6,21	1,58	6,42	+ 0,21
13	$Cu\dot{\dot{S}} + Pt\dot{\dot{N}}$	− − − −	− 1,71	− 1,71	− 1,63	− 0,08
14	$Pt\dot{\dot{N}} + St\dot{\dot{S}}$	(PtO)+(StH)	7,11	4,18	6,99	− 0,12
15	$St\dot{\dot{S}} + Pt\dot{\dot{N}}$	− − − −	− 3,04	− 3,08	− 2,95	− 0,09

1) H_2Cl_2 ist käuflich concentrirte Salzsäure; dafs PCl nahezu $=0$, werden wir später sehen.

2) K ist eine nahezu concentrirte Lösung von ätzendem Kali.

Digitized by Google

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$\Delta_0 - \Delta$.	k.	Berechnet $\Delta_0 - \Delta$.	Differenz.
16 [1])	$\dot{Pt}\ddot{S} + CuV$	(PtO)	4,44	1,96	4,51	+ 0,07
17	$\dot{Pt}\ddot{N} + CuV$	(PtO)	4,49	2,01	4,49	+ 0,00
18	$Zn\dot{K} + \dot{Pt}\ddot{N}$	— — — —	— 5,58	— 5,58	5,48	— 0,10
19	$\dot{Pt}\ddot{N} + CuV$	(PtO)	4,43	1,95	4,49	+ 0,06
20 [2])	$\dot{Pt}\ddot{N} + C\ddot{N}$	(PtO)	2,37	— 0,11	2,50	+ 1,13
21	$C\ddot{N} + \dot{Pt}\ddot{N}$	(CO)	1,44	0,19	1,34	— 0,10
22	$\dot{Pt}\dot{K} + \dot{Pt}\ddot{N}$	(PtO)	1,46	— 1,02	1,29	— 0,17
23	$\dot{Pt}\ddot{N} + \dot{Pt}\dot{K}$	(PtO)+(PtH)	7,31	2,01	7,33	+ 0,02
24	$\dot{Pt}\dot{K} + \dot{Pt}\ddot{N}$	(PtO)	— 1,51	— 2,76	— 1,51	0,00
25	$\dot{Pt}\dot{K} + CuV$	(PtO)	3,30	0,82	3,39	+ 0,39
26	$\dot{Pt}\dot{K} + Zn\ddot{S}$	(PtO)+(ZnH)	6,40	2,92	6,36	— 0,04
27	$Zn\ddot{S} + \dot{Pt}\ddot{N}$	— — — —	— 4,28	— 4,28	— 4,17	— 0,11
28	$\dot{Pt}\dot{K} + St\ddot{S}$	(PtO)+(StH)	5,46	1,53	5,79	+ 0,33
29	$\dot{Pt}\dot{K} + Fe\ddot{S}$	(PtO)+(FeH)	5,08	2,27	4,69	— 0,39
30	$\dot{Pt}\ddot{N} + Zn\dot{K}$	(PtO)+(ZnH)	8,58	5,10	8,87	+ 0,29
31	$Zn\dot{K} + \dot{Pt}\ddot{N}$	— — — —	— 5,49	— 5,49	— 5,48	+ 0,01

1) V ist eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol.

2) C bedeutet Kohlenstoff in der Form von Graphitplatten.

Digitized by Google

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$\Delta_0 - \Delta$.	k.	Berechnet $\Delta_0 - \Delta$.	Differenz.
32	$Pt\dot{\ddot{N}} + Cu\dot{K}$	$(PtO) + (CuH)$	7,83	3,20	7,89	+ 0,06
33	$Pt\dot{\ddot{N}} + Fe\dot{K}$	$(PtO) + (FeH)$	7,56	4,75	7,62	+ 0,06
34	$Pt\dot{\ddot{N}} + St\dot{K}$	$(PtO) + (StH)$	7,82	3,89	7,98	+ 0,16
35	$Zn\dot{\ddot{S}} + Cu\dot{\ddot{S}}$	(CuH)	− 0,51	− 2,66	− 0,48	+ 0,03
36	$Cu\dot{\ddot{S}} + Zn\dot{\ddot{S}}$	(ZnH)	3,38	2,38	3,32	− 0,06
37	$Zn\dot{\ddot{S}} + Cu\dot{V}$	— — — —	− 2,17	− 2,17	− 2,17	0,00
38	$St\dot{\ddot{S}} + Cu\dot{V}$	— — — —	− 1,09	1,09	− 0,95	+ 0,14
39	$FeH_2Cl_2Aq + Cu\dot{V}$	— — — —	− 0,75	− 0,75	− 0,75	0,00
40	$ZnH_2Cl_2Aq + Cu\dot{V}$	— — — —	− 2,07	− 2,07	− 2,07	0,00
41	$StH_2Cl_2Aq + Cu\dot{V}$	— — — —	− 0,38	− 0,38	− 0,38	0,00
42	$Fe\dot{\ddot{S}} + Cu\dot{V}$	— — — —	− 0,89	− 0,89	− 0,92	− 0,03
43	$Zn\dot{K} + Cu\dot{V}$	— — — —	− 3,50	− 3,50	− 3,48	+ 0,02
44 [1])	$Zn\dot{K} + \dot{\ddot{N}} + Cu\dot{V}$	— — — —	− 3,59	− 3,59	− 3,48	+ 0,11
45	$Cu\dot{\ddot{S}} + Cu\dot{K}$	(CuH)	3,62	1,47	3,65	+ 0,03
46	$C\dot{\ddot{N}} + Cu\dot{V}$	(CO)	3,20	1,95	3,32	+ 0,12
47 [2])	$Cu\dot{K} + Cu\dot{V}$	(CuO)	1,79		1,79	0,00

1) Bei diesem Versuch hatten wir zwei poröse Thoncylinder in einander gestellt und zwischen beiden befand sich die Salpetersäure $\dot{\ddot{N}}$, so dafs also drei Flüssigkeiten sich in der Kette befanden. Wie man sieht, bewirkt die in der Mitte befindliche Flüssigkeit $\dot{\ddot{N}}$ keine Aenderung in der elektromotorischen Kraft. 2) Aus dieser Beobachtung leiten wir die Polarisation (CuO) ab.

Digitized by Google

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$\Delta_0 - \Delta$.	k.	Berechnet $\Delta_0 - \Delta$.	Differenz.
48	$CuV + Cu\dot{K}$	(CuH)	3,48	1,33	3,40	— 0,08
49	$Zn\ddot{S} + Cu\dot{K}$	(CuH)	1,15	— 1,00	1,23	+ 0,08
50	$Fe\ddot{S} + Cu\dot{K}$	(CuH)	2,71	0,56	2,52	— 0,19
51	$St\ddot{S} + Cu\dot{K}$	(CuH)	2,64	0,49	2,45	— 0,09
52	$Zn\ddot{N}Aq + CuV$	— — — —	— 2,05	— 2,05	— 2,05	0,00
53	$Zn\ddot{S} + Zn\dot{K}$	(ZnH)	2,72	1,27	2,21	0,51
54	$Zn\dot{K} + Zn\ddot{S}$	(ZnH)	— 0,44	— 1,44	— 0,41	+ 0,03
55	$Zn\ddot{S} + C\ddot{N}$	— — — —	— 4,11	— 4,11	— 4,16	— 0,05
56	$Zn\dot{K} + C\ddot{N}$	— — — —	— 5,50	— 5,50	— 5,50	0,00
57	$Zn\ddot{S} + St\dot{K}$	(StH)	1,54	0,09	1,32	— 0,22
58	$Zn\ddot{S} + Fe\dot{K}$	(FeH)	1,03	0,70	0,96	— 0,07
59	$Zn\ddot{S} + Fe\ddot{S}$	(FeH)	— 0,76	— 1,09	— 0,77	— 0,01
60	$Fe\ddot{S} + Zn\ddot{S}$	(ZnH)	2,10	1,10	2,15	+ 0,05
61	$Zn\dot{K} + Fe\ddot{S}$	(FeH)	— 2,08	— 2,41	— 2,08	0,00
62	$Zn\dot{K} + St\ddot{S}$	(StH)	— 0,90	— 2,35	— 0,98	— 0,08
63	$Fe\ddot{S} + C\ddot{N}$	— — — —	— 2,89	— 2,89	— 2,91	— 0,02
64	$St\ddot{S} + C\ddot{N}$	— — — —	— 2,80	— 2,80	— 2,80	0,00
65	$St\ddot{S} + St\dot{K}$	(StH)	2,45	1,00	2,54	0,09
66	$Pt\ddot{N} + Au\ddot{N}$	(PtO)	2,55	0,07	2,55	0,00

Digitized by Google

No.	Galvan. Polarisat.	Polarisation.	$\Delta_0 - \Delta$.	k.	berechnet $\Delta_0 - \Delta$.	Differenz.
67	$\dot{Au}\ddot{N} + \dot{Pt}\ddot{N}$	(AuO)	2,64		2,65	+ 0,01
68	$\dot{Zn}\ddot{S} + \dot{Au}\ddot{N}$	— — — —	— 4,08	— 4,08	— 4,11	— 0,03
69	$\dot{Au}\ddot{S} + \dot{Cu}V$	(AuO)	4,46	1,75	4,46	0,00
70	$\dot{Au}\dot{K} + \dot{Cu}V$	(AuO)	2,52	— 0,19	2,40	— 0,12
71	$\dot{Au}\dot{K} + \dot{Zn}\ddot{S}$	(AuO) + (ZnH)	5,23	1,52	4,47	+ 0,24
72 [1])	$\dot{Zn}\ddot{S} + HgOx$	— — — —	— 3,38	— 3,38	— 3,38	0,00
73	$\dot{Cu}\ddot{S} + HgOx$	— — — —	— 0,97	— 0,97	— 0,96	+ 0,01
74	$\dot{Fe}\ddot{S} + HgOx$	— — — —	— 2,12	— 2,12	— 2,13	— 0,01
75	$\dot{St}\ddot{S} + HgOx$	— — — —	— 2,04	— 2,04	— 2,16	— 0,12
76 [2])	$\dot{Zn}\ddot{S} + HgOx$	(HgH)	1,05		0,99	— 0,06
77	$\dot{Zn}\ddot{S} + Hg\ddot{S}$	(HgH)	0,90		0,90	0,00

1) HgOx bedeutet Quecksilber auf dem Boden des äufseren Cylinders und über ihm eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Quecksilberfläche oder Kathode blieb hier vollkommen rein, und es fand keine Gasentwicklung statt.

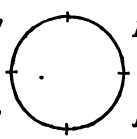
2) Die Auflösung des Quecksilbersalzes war so verdünnt, dafs Gasentwicklung stattfand an der Quecksilberkathode.

Digitized by Google

7.

Es fragt sich nun zuerst, ob nicht zwischen den in der vorstehenden Tabelle (II) gegebenen Werthen der elektromotorischen Kräfte eine gewisse Abhängigkeit stattfinde, oder ob dieselben nur als vereinzelte empirische Data anzusehen sind, nach welchen wir uns bei Construction galvanischer Ketten richten können? Wir liefsen uns bei Entscheidung dieser Frage durch die folgenden Betrachtungen leiten.

Denken wir uns eine geschlossene galvanische Kette aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten bestehend, nach dem



nebenstehenden Schema combinirt, wo M und M' die beiden Metalle, und F, F' die Flüssigkeiten vorstellen, in welche jedes der Metalle getaucht ist; offenbar schliefst dieses Schema als besonderen Fall die dreigliedrigen Ketten ein, bei welchen nur $F = F'$ oder $M = M'$ gesetzt zu werden braucht. In unserer Tabelle (II) ist immer M mit F combinirt und M' und F' combinirt angegeben worden; sollten diese *Combinationen* der Elemente (wie wir sie fernerhin bezeichnen wollen) gegen einander nicht einem ähnlichen Gesetze unterworfen seyn, wie Volta ein solches für die elektrostatischen Erscheinungen des Galvanismus bei Berührung zweier Metalle wahrscheinlich machte, und wie solches auch von anderen Beobachtern in einzelnen Fällen bei der geschlossenen Kette nachgewiesen worden ist (Fechner, Poggendorff)? Dafs dasselbe in dem Volta'schen Sinne bei Ketten, wo die Metalle mit verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung stehen, nicht gilt *ohne Berücksichtigung dieser* Flüssigkeiten, ist nach Fechner's Arbeit (Poggend. Ann. Bd. 43, S. 438) nicht zu bezweifeln, aber sollte es nicht allgemeine Gültigkeit haben in Bezug auf unsere oben mit *Combinationen* bezeichnete Zusammenstellung jedes Metalls mit seiner Flüssigkeit? Wir hätten also zu untersuchen, ob es wahr sey, dafs, wenn eine Combination MF mit einer anderen $M'F'$ die elektromotorische Kraft k giebt und mit einer dritten $M''F''$ die

Digitized by Google

Kraft k', alsdann die elektromotorische Kraft von $M'F'$ und $M''F''$ durch $k-k'$ ausgedrückt werde? Natürlich setzen wir voraus, dafs die Wirkung der Polarisation hier bereits eliminirt worden sey.

Nehmen wir zuvörderst diejenigen Fälle unserer obigen Tabelle, für welche gar keine Polarisation stattfindet, so dafs unsere zu ziehenden Schlüsse zuvörderst von den etwanigen Unsicherheiten bei Bestimmung der letzten unabhängig sind, so finden wir z. B. Folgendes:

7. $Zn\ddot{\dot{S}} + Pt\ddot{\dot{N}} = -4{,}29$	37. $Zn\ddot{\dot{S}} + CuV = -2{,}17$
11. $Fe\ddot{\dot{S}} + Pt\ddot{\dot{N}} = -3{,}01$	42. $Fe\ddot{\dot{S}} + CuV = -0{,}89$
15. $St\ddot{\dot{S}} + Pt\ddot{\dot{N}} = -3{,}04$	38. $St\ddot{\dot{S}} + CuV = -1{,}06$
31. $Zn\dot{K} + Pt\ddot{\dot{N}} = -5{,}49$	43. $Zn\dot{K} + CuV = -3{,}50$.

Ist unsere Voraussetzung richtig, so müssen wir aus je zwei nebeneinanderstehenden Werthen durch Subtraction dieselben Werthe von $CuV + Pt\ddot{\dot{N}}$ erhalten. Es ergiebt sich aber

aus 7 und 37	$CuV + Pt\ddot{\dot{N}} = -2{,}12$	im Mittel 2,04.
- 11 - 42	$= -2{,}12$	
- 15 - 38	$= -1{,}95$	
- 31 - 43	$= -1{,}99$	

Wir finden aber (No. 17 und 19) zwei Werthe für $CuV + Pt\ddot{\dot{N}}$ (nach Abzug der Polarisation) die Werthe 2,01 und 1,95, folglich sowohl jene Werthe unter sich, als auch mit diesen übereinstimmend, so weit man bei solchen Versuchen Uebereinstimmung erwarten kann.

Wenn wir die allgemeine Gültigkeit des so eben erläuterten Gesetzes voraussetzen, so können wir offenbar sämmtliche Combinationen zu einer Reihe anordnen, indem wir die elektromotorischen Kräfte sämmtlicher übrigen gegen die erste Combination dieser Reihe beisetzen, ganz wie Volta eine elektrostatische Spannungsreihe der Metalle feststellte; wir erhalten dann die elektromotorische Kraft irgend zweier Combinationen dieser Reihe gegen einander durch einfache Subtraction der beigesetzten Zahlen. Wir wählten als diejenige Combination, gegen welche wir alle übrigen bestimmten, das Platin in Salpetersäure, und such-

Digitized by Google

ten gegen diese Combination die elektromotorischen Kräfte sämmtlicher übrigen zu bestimmen als *erste Annäherung* nach folgenden Grundsätzen:

1) Im Falle sich in unserer Tabelle mehrere unmittelbare Bestimmungen irgend einer Combination gegen $\dot{Pt}\dot{N}$ vorfanden, so nahmen wir aus allen das Mittel, wobei wir die von der Polarisation befreiten Werthe von *k* benutzten.

2) Ferner nahmen wir das Mittel aus sämmtlichen elektromotorischen Kräften der Combinationen (aufser $\dot{Pt}\dot{N}$) gegen Kupfer in Kupfervitriol oder $\dot{Cu}\dot{V}$; wir bestimmten dann $\dot{Cu}\dot{V}+\dot{Pt}\dot{N}$ aus so vielen Werthen, als wir vorfanden, nach dem so eben erläuterten Verfahren, und reducirten mit dem mittleren Werthe alle gegen $\dot{Cu}\dot{V}$ gefundenen Werthe gegen $\dot{Pt}\dot{N}$. Für die noch übrig bleibende Combination verfuhren wir eben so gegen $\dot{St}\dot{S}$ u. s. w.

3) Bei den Versuchen mit der Combination des Goldes und einer Flüssigkeit verfuhren wir so, dafs wir zuerst die Polarisation des Goldes im Sauerstoff oder $(\dot{Au}O)$ aus den Beobachtungen 69 und 70 herleiteten. Wir fanden dort:

$$\dot{Pt}\dot{N}+\dot{Au}\dot{N}+(\dot{Pt}O)=2{,}55$$
$$\dot{Au}\dot{N}+\dot{Pt}\dot{N}+(\dot{Au}O)=2{,}64$$

durch Addition $(\dot{Pt}O)+(\dot{Au}O)=5{,}19$

nun ist $(\dot{Pt}O)=2{,}48$

folglich $(\dot{Au}O)=2{,}71.$

Hieraus ergiebt sich für $\dot{Pt}\dot{N}+\dot{Au}\dot{N}=0{,}07$ und $\dot{Au}\dot{N}+\dot{Pt}\dot{N}=-0{,}07$, d. h. also das Gold in Salpetersäure um 0,07 positiv gegen Platin in Salpetersäure. Mit diesem Werthe wurden die übrigen Werthe, welche mit Gold erhalten wurden, behandelt, und die Werthe von *k* erhalten, wie sie die Tabelle angiebt.

4) Für das Quecksilber gaben die vier Werthe (74 bis 77) unmittelbar die elektromotorischen Kräfte des Quecksilbers in salpetersaurem Quecksilberoxydul ge-

Digitized by Google

gen vier andere Combinationen, deren Verhältnifs zu $\dot{Pt}\ddot{\dot{N}}$ schon bekannt ist. Die vorletzte Beobachtung 78 (mit 74 combinirt), giebt die Polarisation des Quecksilbers im Wasserstoff = 4,37, und die letzte alsdann die des Quecksilbers in Schwefelsäure zuerst gegen Zink in Schwefelsäure und dann gegen $\dot{Pt}\ddot{\dot{N}}$.

Auf diese Weise erhielten wir als *erste Annäherung* folgende Tabelle der elektromotorischen Kräfte.

Tabelle III.

1.	$\dot{Pt}\ddot{\dot{N}}$ = 0,00	12.	$\dot{St}ClH$ = 2,38
2.	$\dot{Pt}\ddot{S}$ = 0,02	13.	$\dot{Fe}ClH$ = 2,75
3.	$\dot{Au}\ddot{\dot{N}}$ = 0,07	14.	$\dot{C}\dot{K}$ = 2,81
4.	$\dot{Au}\ddot{S}$ = 0,07	15.	$\dot{Fe}\ddot{S}$ = 2,85
5.	$\dot{C}\ddot{\dot{N}}$ = 0,07	16.	$\dot{St}\ddot{S}$ = 3,02
6.	$\dot{Hg}\ddot{S}$ = 0,73	17.	$\dot{Cu}\dot{K}$ = 3,21
7.	$\dot{Hg}Ox$ = 0,80	18.	$\dot{St}\dot{K}$ = 4,06
8.	$\dot{Pt}\dot{K}$ = 1,14	19.	$\dot{Zn}ClH$ = 4,07
9.	$\dot{Cu}\ddot{S}$ = 1,66	20.	$\dot{Zn}\ddot{S}$ = 4,20
10.	$\dot{Cu}V$ = 2,00	21.	$\dot{Fe}\dot{K}$ = 4,90
11.	$\dot{Au}\dot{K}$ = 2,37	22.	$\dot{Zn}\dot{K}$ = 5,49

8.

Unsere Tabelle I für die verschiedenen Werthe der Polarisation, so wie die eben mitgetheilte Tabelle III der elektromotorischen Kräfte sind nothwendig mit mancherlei Fehlern behaftet, die bei Versuchen der Art, wo so viel von der Reinheit der metallischen Oberflächen und von anderen Umständen, die wir nicht einmal kennen (z. B. von der Temperatur) abhängt, nicht zu vermeiden sind. Es wäre folglich Unrecht, wenn wir nicht diese Unsicherheit, so weit es in unserer Macht ist, durch Vermehrung der Anzahl der Beobachtungen, aus denen wir die Resultate ziehen, zu eliminiren suchten. Wir betrachteten daher die Werthe der Tabellen I und III nur als erste Annäherung, und suchten zuvörderst eine zweite Annäherung für die Polarisationswerthe zu erlangen. Zu dem Ende gingen wir mit den ge-

Digitized by Google

genäherten Werthen von III für die elektromotorischen Kräfte in unsere Beobachtungstabelle II ein, und bestimmten die Polarisationen, wenn diese einzeln erhalten werden konnten, und nicht als Summen. Die so erhaltenen Werthe verbanden wir mit den unmittelbar erhaltenen Angaben der Polarisation, aus denen I abgeleitet wurde, und die auf diese Weise erhaltenen Mittelwerthe gaben uns nun eine *zweite Annäherung* der Polarisation, die wir hier unter Tabelle IV mittheilen:

Tabelle IV.

	Polarisation.	In der Einheit des Agometers.
Platin in Sauerstoff (PtO) . . .	2,49	48,8
Platin in Chlor (PtCl)	0,00	0,0
Graphit in Sauerstoff (CO) . . .	1,33	26,0
Gold in Sauerstoff (AuO) . . .	2,71	53,1
Platin in Wasserstoff (PtH) . . .	3,67	71,9
Zink in Wasserstoff (ZnH) . . .	0,90	17,6
Kupfer in Wasserstoff (CuH) . .	2,30	45,0
Zinn in Wasserstoff (StH) . . .	1,55	30,4
Eisen in Wasserstoff (FeH) . . .	0,48	9,40
Quecksilber in Wasserstoff (HgH)	4,37	85,6
Kupfer in Sauerstoff (CuO) [1]) . .	0,69	13,5

Die letzte Columne drückt die Polarisation in der auf unser Agometer bezogenen, oben näher bezeichneten Einheit aus; sie wird aus der nebenstehenden durch Multiplication mit 19,59 erhalten.

Mit diesen verbesserten Werthen der Polarisation und den Werthen der Tabelle II berechneten wir nun nochmals die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Combinationen, indem wir aus der Tabelle II für jede dieser Combinationen sämmtliche Beobachtungen benutzten, in welcher sie enthalten sind. Dieſs geschah in der Art, daſs wir zuerst die am häufigsten vorkommenden Combinationen wählten (hier $Zn\ddot{S}$), das Mittel aus allen hierfür erhaltenen Werthen gab den verbesserten Werth von $Zn\ddot{S}$. Dann gingen wir zu derjenigen Combination über, die nächstdem am häufigs en vorkam (es war CuV) und benutzten

1) Dieser Werth ist mittelst der nachfolgenden Tabelle aus II bestimmt.

Digitized by Google

bei ihr schon den so eben gefundenen verbesserten Werth von $Zn\dddot{S}$, und so fuhren wir immer weiter fort, indem wir für jede folgende Bestimmung die bereits verbesserten früher gefundenen Werthe anwendeten.

Auf diese Weise ergab sich als *zweite Annäherung* die folgende Tabelle V sämmtlicher elektromotorischer Kräfte, wo die in Klammern stehende Zahl die Anzahl der Werthe, aus welchen das Mittel genommen wurde, anzeigt. Zu gröfserer Bequemlichkeit fügen wir in der ersten Columne die Bedeutung der Zeichen hinzu, die letzte dagegen enthält die früheren Werthe, multiplicirt mit $\frac{FF'}{F-F'} = 19{,}59$, wodurch die elektromotorischen Kräfte in der von uns früher angedeuteten Einheit ausgedrückt sind.

Tabelle V.

			Elektrom. Kraft.	In d. Einh. des Agom.
Platin in Chlorwasserst.	PtH_2Cl_2	(2)	— 0,26	— 5,1
Platin in Schwefelsäure	$Pt\dddot{S}$	(4)	— 0,02	— 0,4
Platin in Salpetersäure	$Pt\dddot{N}$		0,00	0,0
Graphit in Salpetersäure	$C\dddot{N}$	(6)	0,01	0,2
Gold in Salpetersäure	$Au\dddot{N}$	(2)	0,06	1,2
Gold in Schwefelsäure	$Au\dddot{S}$	(1)	0,25	4,9
Quecks. in Schwefelsäure	$Hg\dddot{S}$	(1)	0,70	13,7
Quecks. in salpetersaur. Quecksilberoxydul . .	$HgOx$	(4)	0,79	15,5
Platin in Kalilösung . .	$Pt\dot{K}$	(6)	1,20	23,5
Reines Kupfer in Schwefelsäure [1]) . .	$Cu\dddot{S}$	(2)	1,39	27,2
Etwas oxyd. Kupfer in Schwefelsäure	$Cu\dddot{S}$	(4)	1,75	34,3
Kupfer in Kupfervitriol	CuV	(14)	2,00	39,2
Gold in Kalilösung . .	$Au\dot{K}$	(2)	2,31	45,2
Zinn in Salzsäure . . .	StH_2Cl_2	(1)	2,38	46,4
Eisen in Salzsäure . .	FeH_2Cl_2	(1)	2,75	53,9

1) Die erste Zahl mufs gebraucht werden, wenn eine reine Kupferplatte als *Kathode* dient, die zweite, wenn eine solche als *Anode* dient, wobei sie sich immer ein wenig schwärzt.

Digitized by Google

			Elektrom. Kraft.	In d. Einh. des Agom.
Graphit in Kali	$C\dot{K}$	(1)	2,84	55,6
Eisen in Schwefelsäure	$Fe\ddot{S}$	(9)	2,92	57,2
Zinn in Schwefelsäure	$St\ddot{S}$	(8)	2,95	57,8
Kupfer in Kalilösung	$Cu\dot{K}$	(6)	3,10	60,7
Zinn in Kalilösung ..	$St\dot{K}$	(3)	3,94	77,2
Zink in verdünnter Salpetersäure	$Zn\ddot{\ddot{N}}Aq$	(1)	4,05	79,3
Zink in verd. Salzsäure	ZnH_2Cl_2Aq	(1)	4,07	79,7
Zink in Schwefelsäure	$Zn\ddot{S}$	(19)	4,17	81,7
Eisen in Kalilösung ..	$Fe\dot{K}$	(2)	4,65	91,1
Zink in Kalilösung ..	$Zn\dot{K}$	(8)	5,48	107,4

Wir könnten nun abermals die Werthe in IV und V benutzen, um eine *dritte Annäherung* erst für die Polarisationswerthe, und dann für die elektromotorischen Kräfte zu erhalten; allein die Unterschiede von den Werthen in IV und V würden völlig unerheblich ausfallen, und wir können bei den Werthen von IV und V stehen bleiben. Um zu zeigen, wie dieselben den Beobachtungen genügen, haben wir nach ihnen die in II aus Beobachtungen erhaltenen Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ berechnet, und der Tabelle unter der Rubrik »berechnet $\Delta_0 - \Delta$« hinzugefügt; die nebenstehende Columne giebt die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe an, und kann als Maafsstab der Genauigkeit dienen, welche Beobachtungen dieser Art haben.

Ein Blick auf diese Columne der Differenzen zeigt uns, dafs sie an manchen Stellen noch sehr bedeutend sind, auf jeden Fall viel bedeutender, als die Unvollkommenheiten der gebrauchten Mefsapparate vermuthen lassen; allein wir waren von Anfang an auf bedeutende Abweichungen gefafst, erstens wegen des schon öfter von uns erwähnten, und mit dem Namen *Veränderung der elektromotorischen Kraft* bezeichneten Umstandes, zweitens aber weil wir bemerkt hatten, dafs in manchen Fällen die Gröfse der Polarisation im Laufe ein und derselben Versuchsreihe merk-

Digitized by Google

würdig unbeständig war. Da wir nach unserer oben auseinandergesetzten Beobachtungsmethode vier Beobachtungen mit demselben Strom 20° angestellt hatten, wenn die Flüssigkeitszelle eingeschaltet war, wovon die erste ganz im Anfang der Reihe, die letzte ganz am Ende derselben stattfand, so konnten wir an diesen vier Beobachtungen die Unbeständigkeit der elektromotorischen Kräfte, oder, in sofern sie allein stattfand, der Polarisation wahrnehmen, und wir bemerkten hierbei Folgendes:

Während die Agometerablesungen für den Strom 20°, wenn die Flüssigkeitszelle nicht in der Kette war, höchstens um 0,02 (oder um $\frac{1}{400}$ der ganzen Ablesung a_0) von einander abweichen, waren die Ablesungen bei Einschaltung der Zelle gewöhnlich etwas gröfser (als 0,04); allein auffallend gröfser fielen sie aus, wenn gesäuertes Wasser zwischen Platinelektroden zersetzt wurde, also bei jedem Voltameter, wo die Summe der Polarisationen (PtO)+(PtH) thätig waren; selbst bei den besten Versuchsreihen betrug die gröfste Abweichung der einzelnen Ablesungen des Agometers a etwa 0,40 (oder beinahe $\frac{1}{12}$ von a), und zwar nahm die Polarisation während des Schlusses der Kette zu. Dagegen gaben dieselben Platinelektroden in concentrirter Salpetersäure, wo also nur die Polarisation (PtO) stattfand, sehr constante Werthe, die gröfsten Abweichungen überstiegen nicht 0,03 ($\frac{1}{225}$ der ganzen Ablesung). Wir glaubten daher die Unbeständigkeit in (PtH), also in der Polarisation des Platins im Wasserstoff zu suchen, allein Versuche mit denselben Elektroden in concentrirter Salzsäure, wo an der Anode Chlor mit gar keiner oder jedenfalls sehr geringer Polarisation auftrat, an der Kathode aber (PtH) zeigten durch die Constanz der Agometerablesungen, dafs auch diese letzte Polarisation constant seyn kann; die Abweichungen überstiegen nicht 0,05 (oder $\frac{1}{250}$ a). Zugleich war aber die Polarisation von PtH viel geringer, als bei der Wasserzersetzung aus verdünnter Schwefelsäure. Bisher sind wir nicht im Stande den Grund dieser Anomalien bei (PtH) anzugeben; es scheint, dafs nur bei der

Digitized by Google

Trennung von Sauerstoff, nicht aber von Chlor, die Unbeständigkeit stattfand, oder ist das Abweichende vielleicht in der Anhäufung der Schwefelsäure an der Anode und dem Wasser an der Kathode zu suchen? Spätere Versuche müssen darüber entscheiden. Graphitelektroden zeigen dieselbe Unbeständigkeit.

Dafs die Trennung des Wasserstoffs vom Sauerstoff wenigstens nicht bei allen Elektroden mit Unbeständigkeit der Polarisation verknüpft sey, beweist die Zersetzung des mit Schwefelsäure gesäuerten Wassers zwischen Zinkelektroden (amalgamirten), wo nur (PtH) erscheint, aber sehr constant; die Abweichungen der einzelnen Ablösungen a vom Mittel übersteigt nicht 0,03 ($\frac{1}{12}a$).

Die Unbestimmtheit der Polarisation, welche zwischen Platinelektroden in gesäuertem Wasser stattfindet, ist die Ursache, weshalb wir alle Bestimmungen von (PtO)+(PtH), und also auch von (PtH) (denn sie ist durch Subtraction von PtO aus dieser Summe erhalten) als nicht sehr genau ansehen, und eben so alle Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ in unserer Tabelle II, die von (PtH) abhängig sind.

9.

Trotz dieser so eben näher erörterten, in manchen Fällen bedeutenden Gröfse in den Differenzen der beobachteten und berechneten $\Delta_0 - \Delta$ in Tabelle II, ist gröfstentheils die Uebereinstimmung zwischen beiden doch so augenfällig, dafs die Voraussetzungen, von welchen wir bei der Berechnung ausgegangen sind, sich dadurch als richtig herausstellen, und dafs wir also, ohne vielleicht sonstige modificirende Ursachen zu läugnen, Folgendes durch unsere Versuche als erwiesen ansehen können:

1) Die Polarisation der Elektrodenplatten findet nicht statt, sobald keine Gase an ihnen entwickelt werden; die nächste Ursache der Polarisation sind also diese Gase.
2) Die Polarisation, welche entsteht, wenn eine Flüssigkeit zwischen Elektroden zersetzt wird, ist die Summe der an jeder Elektrode erzeugten Polarisation.

Digitized by Google

3) Die Polarisation und die elektromotorischen Kräfte summiren sich in algebraischem Sinne in jeder Zersetzungszelle.

4) Verschiedene *Combinationen* eines Metalles mit einer Flüssigkeit lassen sich in Beziehung auf ihre elektromotorischen Kräfte gegen einander in einer Reihe ordnen, wo jedes folgende positiv ist gegen das vorhergehende, und die elektromotorischen Kräfte durch Zahlen ausdrücken, so dafs die elektromotorische Kraft zweier beliebigen Combinationen gegen einander durch die Differenzen der zu ihnen gehörigen Zahlen ausgedrückt wird.

5) Die Werthe der *Polarisation*, welche in Tabelle IV, und der *elektromotorischen Kräfte*, welche in Tabelle V gegeben sind, können für die von uns angewendeten Metallplatten als die den Beobachtungen am besten entsprechenden angesehen werden; für andere Platten derselben Art, die galvanisch gewifs verschieden seyn werden, mögen sie als erste Annäherung gelten.

In Bezug auf No. 5 müssen wir aber eine sehr wesentliche Bemerkung hinzufügen. In dem Aufsatz des *Bulletin physico-math.* (*I*, *p.* 234) [1]) ist gezeigt worden, dafs man zwar die Polarisation als unabhängig vom Strom annehmen kann, weil die Zunahme derselben in gar keinem merklichen Verhältnisse zur Zunahme des Stroms steht, dafs indessen eine schwache Zunahme allerdings vorhanden sey, über deren Grund wir hoffen in einem späteren Aufsatze näheren Aufschlufs geben zu können. Hier wollen wir uns damit begnügen, die Folgerungen näher zu erörtern, welche eine solche Zunahme der Polarisation für stärkere Ströme auf unsere Tabelle IV und V ausüben mufs. Möge die Polarisation bei dem Strom F (20°) mit $p+d$ (p), die Polarisation bei F' (10°) aber mit p bezeichnet werden, so haben wir nach §. 2 dieses Aufsatzes:

$$F=\frac{K}{L+a_0} \qquad F=\frac{K-(k+p+d(p))}{L+\lambda+a}$$

1) Annal. Bd. 59, S. 419. — Vergl. auch meine Bemerkungen im Bd. 62, S. 613, und Bd. 64, S. 366. *P.*

Digitized by Google

$$F' = \frac{K}{L + a'_0} \qquad F' = \frac{K - (k+p)}{L + \lambda + a'},$$

woraus sich leicht ergiebt, wenn wir wiederum $a'_0 - a_0 = \Delta_0$ und $a' - a = \Delta$ setzen:

$$\frac{FF'}{F - F'}(\Delta_0 - \Delta) = (k+p) - \frac{Fd(p)}{F - F'},$$

und im Fall $k = 0$ erhalten wir:

$$\frac{FF'}{F - F'}(\Delta_0 - \Delta) = p - \frac{F}{F - F'}d(p).$$

Wir sehen hieraus, dafs die Werthe der Polarisation, die in unserer Tabelle IV aus den beobachteten Werthen Δ_0 und Δ nach der Formel $\frac{FF'}{F - F'}(\Delta_0 - \Delta)$ hergeleitet sind, nicht streng richtig sind, sondern einer Correction bedürfen, die von der Gröfse $d(p)$ abhängig ist. Allein die Werthe der elektromotorischen Kräfte in der Tabelle V sind hiervon unabhängig; denn um k allein zu erhalten, müssen wir von dem Werthe, den wir aus der Formel $\frac{FF'}{F - F'}(\Delta_0 - \Delta)$ abgeleitet haben, noch $p - \frac{Fd(p)}{F - F'}$ abziehen, und dieſs ist gerade der für die Polarisation aus $\frac{FF'}{F - F'}(\Delta_0 - \Delta)$ abgeleitete Werth, wie wir so eben gesehen haben, der auch wirklich von uns abgezogen wurde. Es folgt also hieraus, dafs unsere Tabelle IV der Polarisationen sich auf eine mittlere Polarisation der Elektroden zwischen 10° und 20° bezieht, die Tabelle V aber hiervon unabhängig die richtigen Werthe der elektromotorischen Kräfte giebt.

Die Veränderung der Polarisation wird viel bedeutender bei sehr schwachen Strömen, so dafs hierdurch die Phänomene sehr modificirt werden; allein über diesen Gegenstand sind unsere Versuche noch nicht zu Ende geführt, und wir müssen nochmals über diesen Punkt auf einen späteren Aufsatz verweisen.

Digitized by Google

IV. *Ueber ein bei der galvanischen Polarisation vorkommendes Gesetz; von J. C. Poggendorff.*

(Gelesen in der Acad. am 18. Dec. 1845. Aus den Monatsberichten der Academie.)

In dem am 5. October dieses Jahres ausgegebenen Stück des Bulletins der physikalisch-mathematischen Klasse der Petersburger Academie, welches ich vor wenigen Tagen empfing, findet sich eine Abhandlung der HH. Lenz und Saweljev über die galvanische Polarisation und elektromotorische Kraft der Hydroketten, die mir, da sie einen Gegenstand betrifft, mit dem auch ich, so weit es meine karge Muſse verstattet hat, seit einigen Jahren beschäftigt gewesen bin, zu nachstehenden Zeilen Anlaſs giebt.

Schon bei Gelegenheit einer Methode, die relativen Maxima der Stromstärken zweier Volta'schen Ketten zu bestimmen, welche ich der physikalischen Klasse der Academie im Januar 1842 vortrug, und welche sich in den Berichten von jenem Monat abgedruckt befindet [1]), hob ich den Umstand als merkwürdig hervor, daſs, »*wenn zwei Volta'sche Ketten von ungleicher Kraft in entgegengesetzter Richtung mit einander verknüpft werden, die schwächere von ihnen, diejenige, deren Strom von der anderen überwältigt wird, in dieser Verknüpfung, also während sie unterliegt, eine gröſsere Kraft entwickelt als für sich, oder bei Verknüpfung mit der anderen Kette in gleichem Sinne.*« Ich zeigte dieſs sowohl an einer constanten, als an einer inconstanten Kette, und bezeichnete das Resultat als wahrscheinlich die Folge einer Polarisation.

Im September desselben Jahres sah ich mich genöthigt auf den Gegenstand zurückzukommen, um die eben angeführte Thatsache gegen einige Einwürfe zu rechtfertigen, die mir von Seiten des Hrn. Jacobi in Petersburg gemacht worden waren. Ich hob die Merkwürdigkeit der Er-

1) Auch in diesen Annalen, Bd. 55, S. 55.

Digitized by Google

scheinung nochmals hervor, und äufserte, dafs ich sie weiter zu verfolgen gedächte [1]).

Das ist seitdem nun auch geschehen. Eine zahlreiche Reihe von Messungen, untermischt mit vielen dahin gehörigen qualitativen Versuchen, die ich im November 1843 begann, zunächst bei der sogenannten *Gassäule*, dann aber bald auf die eigentliche Polarisation ausdehnte, und von welcher einzelne Bruchstücke in den Monatsberichten vom December 1843, Januar und August 1844 veröffentlicht wurden, führte mich zu der Ueberzeugung, dafs die *ursprüngliche elektromotorische Kraft einer Volta'schen Kette durch die Polarisation nicht geändert wird, so dafs die Gegenkraft, mit welcher bei entgegengesetzter Combination zweier Ketten, die schwächere der stärkeren widerstrebt, einfach die Summe ihrer ursprünglichen Kraft und der Polarisation ihrer beiden Platten ist.*

Ich theilte diefs Gesetz einigen meiner Freunde privatim mit, stand aber an, dasselbe öffentlich bekannt zu machen, weil die numerischen Werthe, auf welche dasselbe sich stützte, ungeachtet sie für mich hinlängliche Beweiskraft hatten, doch nicht diejenige Constanz und Uebereinstimmung zeigten, welche ich zur Sicherung desselben gegen etwaige Einwürfe für nöthig hielt.

Dasselbe Gesetz findet sich nun in der Abhandlung der HH. L. und S. aufgestellt, zwar in anderer, aber doch auch nicht schärferer Weise nachgewiesen, als es von mir geschehen war. Während ich es bei inconstanten Ketten auffand, geschah es von ihnen bei constanten, und, wie es bei dieser Untersuchung nothwendig ist, bestimmten sie, gleich mir, die Polarisation jeder Platte der Kette für sich. Ihre Methode ist hie und da eine andere als die meine, und eben so weichen unsere Resultate mitunter nicht unbedeutend von einander ab.

Während sie z. B. die Polarisation einer mit Sauerstoff bekleideten Platinplatte im Verhältnifs 248 : 300 kleiner finden, als die einer gleichen mit Wasserstoff bedeckten

1) Annalen der Physik, Bd. 57, S. 88.

Digitized by Google

Platte, habe ich durch eine eigends dazu eingerichtete Wippe beide Polarisationen einander gleich gefunden, so dafs eine neutrale Platinplatte genau in der Mitte zwischen den beiden polarisirten steht.

Bei den oxydirbaren Metallen lassen sie mittelst zweier Platten desselben den Strom durch eine saure Flüssigkeit gehen, betrachten die Platte, welche sich oxydirt, als unverändert bleibend, und schreiben also die gemessene Polarisation alleinig der mit Wasserstoff bekleideten Platte zu. Dasselbe Verfahren habe ich, in Ermanglung eines besseren, ebenfalls benutzt. Die Unvollkommenheit desselben einsehend, habe ich mannigfache Versuche gemacht, eine tadellosere aufzufinden, und gerade diese Bestrebungen waren es, die mich bisher abhielten, etwas von den Resultaten meiner Untersuchung zu veröffentlichen.

Als Beispiel von der angewandten Methode mag hier eine im Februar 1844 angestellte Versuchsreihe, bei welcher der Satz an einer Zink-Platin-Kette aufgefunden wurde, im Detail angegeben seyn.

Der Gang war im Allgemeinen der, dafs die Kraft und der wesentliche Widerstand des polarisirenden Stroms bestimmt wurden, zuvörderst für sich und dann nach successiver Einschaltung eines Platinpaars und einer Zink-Platin-Kette, deren Kraft nach der von mir in den Monatsberichten von 1841 [1]) beschriebenen Methode zuvor ermittelt worden. Diese letztere Kraft mufste dann gleich seyn der Kraft der polarisirenden Batterie, vermindert um die Kraft des Systems und die Polarisation beider Platten der polarisirten Kette.

Die Platinplatten standen drittehalb Zoll tief in verdünnter Schwefelsäure. Ihre Polarisation wurde durch folgende Messungen gefunden. Es bezeichnen dabei: l die der Batterie hinzugefügte Drahtlänge, ausgedrückt in Par. Zollen eines $\frac{1}{6}$ Lin. dicken Neusilberdrahts; i die Stromstärke oder vielmehr die durch die Sinusbussole gemessenen Winkel, deren Sinus die relativen Werthe der Stromstärke vorstellen; $c.c.$ die daraus hergeleitete absolute Stromstärke, aus-

1) Auch in diesen Annalen, Bd. 54, S. 160.

Digitized by Google

gedrückt in Kubikcentimeter Knallgas bei 0° und 0m,76 pro Minute; r der wesentliche Widerstand der Batterie oder des Systems, mit Einschluſs des der Bussole, ebenfalls ausgedrückt in Par. Zollen Neusilberdraht von $\frac{1}{6}$ Lin. Dicke; k die Kraft der Batterie; k'' die Kraft des aus ihr und den Platinplatten gebildeten Systems, und endlich $p = k - k''$ die Polarisation.

Zeit.	l.	i.	$c.c.$	r.	k.	p.
	Batterie von 2 Grove's für sich					
10h 22′	50	52° 51′				
29	40	73 50		8,78	46,85	
	Batterie mit Platinpaar				k''	
11h 25′	6	80° 15′	13,11			
28	8	62 58	11,85	12,79	18,51	28,18
32	10	54 17	10,80		18,50	28,19
35	20	34 56	7,61		18,77	27,92
40	40	21 17	4,83		19,16	27,53
46	80	12 14	2,82		19,66	27,03
50	160	6 42	1,55		20,16	26,53
57	340,87	3 27	0,80		21,28	25,41
12h 6′	80	12 8	2,80		19,50	27,19
10	40	21 11	4,81		19,08	27,61
15	20	34 12	7,48		18,43	28,26
22	10	53 39	10,71		18,36	28,33
25	8	61 27	11,68		18,26	28,43
30	6	76 41	12,94		18,28	28,41
	Batterie für sich				k	
40′	40	71° 34′				
50	50	52 0		9,04	46,53	

Der erste Werth von k'' wurde mittelst der Ohm'schen Formel aus den beiden bei 11h 25′ und 11h 28′ gemessenen Stromstärken berechnet, was wegen der geringen Schwankungen, welchen die Polarisation bei gröfseren Stromstärken unterliegt, erlaubt ist, und auch, wie ich mich überzeugt habe, nahezu denselben Werth giebt, den man nach anderen Methoden erhält. Die folgenden Werthe sind die Producte von i in $(r+l)$. Diese und ähnliche Reihen von Messungen überzeugten mich übrigens, dafs die Polarisation von der Stromstärke abhängt, desto mehr, je geringer diese ist.

Die Hälfte der für p gefundenen Werthe mufste, den Versuchen mit der Wippe zufolge, die Polarisation der mit

Digitized by Google

Sauerstoff bekleideten Platinplatte in Bezug auf eine neutrale Platinplatte seyn. Auf ähnliche Art wurde die Polarisation einer mit Wasserstoff bekleideten Zinkplatte, innerhalb der Stromstärken $\sin 53° 46'$ und $\sin 18° 15'$ zwischen 4,98 und 5,36 gefunden. Die Polarisation einer Zink-Platin-Kette, deren Strom durch den Strom einer Batterie überwältigt wird, liegt hienach also innerhalb der angegebenen Stromstärken zwischen 18,74 und 19,50.

Nun wurde die Kraft einer Zink-Platin-Kette, deren Platten beide in verdünnter Schwefelsäure standen, mittelst des Compensationsverfahrens bestimmt, und dann diese Kette mit einer Grove'schen Batterie aus drei Elementen in entgegengesetzter Richtung combinirt.

Nach dem Compensationsverfahren ist die Kraft k' der inconstanten Kette gleich dem Widerstand r' des Drahts, der die ungleichnamigen Platten beider Elektricitätsquellen verbindet, multiplicirt mit der darin vorhandenen Stromstärke i'. Dieſs ergab bei zwei Versuchen:

r'.	i'.	k'.
32,75	41° 45'	21,81
32,19	42 ,12	21,62.

Die Combination dieser Kette mit der Batterie lieferte folgende Zahlen:

Zeit.	l.	i.	c. c.	r.	$\lvert k-(k'+p)\rvert$	p.
		Batterie — Kette				
11h 41'	15	79° 18'	13,07			
46	17	66 32	12,20	13,09	27,60	19,18
50	20	57 30	11,22		27,90	18,38
53	40	33 2	7,25		28,93	17,85
57	80	19 5	4,35		30,43	16,35
12h 1'	160	10 43	2,47		32,18	14,60
5	340,87	5 42	1,32		35,16	12,25
		Batterie für sich			k	
11	60	77° 47				
15	80	49 31		10,18	68,59	

Die direct erhaltenen Werthe von p fallen allerdings nicht genau zusammen mit den berechneten, kommen ihnen aber doch so nahe, daſs ich, in Erwägung der hiebei vorkommenden Fehlerquellen, zumal da andere Messungen an Ketten von Eisen-Platin und Kupfer-Platin ähnliche Ap-

Digitized by Google

proximationen ergeben hatten, es als Gesetz betrachten zu können glaubte, dafs die Gegenkraft einer überwältigten Kette einfach die Summe ihrer ungeänderten elektromotorischen Kraft und der Polarisation ihrer beiden Platten sey.

Die Petersburger Physiker haben diefs Gesetz nur benutzt, um mit Zugrundlegung des Volta'schen Gesetzes der Spannungen die galvanische Reihe verschiedener Metalle in verschiedenen Flüssigkeiten festzusetzen, auf eine ähnliche indirecte Weise, wie ich in den Monatsberichten von 1841 die Kraft der Zink-Eisen-Kette aus den gemessenen Kräften von dreifsig und einigen constanten Ketten herzuleiten suchte. Ich halte das Gesetz zu diesem Behufe für entbehrlich, da sich eine directere und schärfere Bestimmung der elektromotorischen Kräfte inconstanter Ketten durch das von mir zu diesem Zweck ersonnene Compensationsverfahren erlangen läfst. Allein in anderer Beziehung, in Beziehung auf die so oft verhandelte und noch nicht genügend beantwortete Frage über die Entstehung der hydrogalvanischen Ströme scheint mir das Gesetz von grofser Bedeutung zu seyn.

Denn wenn eine galvanische Kette unter Umständen, wo keine elektrolytische Auflösung ihres positiven Metalls stattfinden kann, genau dieselbe elektromotorische Kraft entwickelt als im umgekehrten Fall, so ist klar, dafs wenigstens der *Act* des chemischen Angriffs nicht die Quelle der galvanischen Elektricität seyn kann, diese also, wenn sie überhaupt eine chemische ist, in den Affinitäten, welche diesen Act hervorzurufen trachten, gesucht werden mufs.

Gerade dieser Beziehung wegen habe ich von dem Moment an, wo ich das Gesetz erkannte, einige Wichtigkeit auf dasselbe gelegt, mich aber zugleich gescheut, eher mit demselben hervorzutreten, als bis es in der erwähnten Streitfrage ein vollgültiges Stimmrecht haben könnte. Auch jetzt noch würde ich in dieser Zurückhaltung beharrt haben, wenn ich nicht, um die Selbstständigkeit der künftig der K. Academie vorzulegenden Untersuchung zu rechtfertigen, geglaubt hätte, das Stillschweigen brechen zu müssen.

Digitized by Google

V. *Ueber die Elasticität der Gase; von V. Regnault.*

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— Meine Versuche bestätigen nicht die der HH. Arago und Dulong; vielmehr zeigen sie, dafs die atmosphärische Luft sich schon vom Drucke einer einzigen Atmosphäre an merklich vom Mariotte'schen Gesetz entfernt. Das von mir angewandte, viel schärfere und empfindliche Verfahren hat Resultate von solcher Nettigkeit gegeben, dafs ich nicht an deren Genauigkeit zweifle. Bezeichnen V_0 und V_1 die Luftvolume unter den Drucken P_0 und P_1, so ist das Verhältnifs

$$\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$$

immer gröfser als eins, und es nimmt mit dem Druck auf eine vollkommen regelmäfsige Weise zu. Die Versuche wurden bis etwa 30 Atmosphären getrieben. Die atmosphärische Luft folgt also dem Mariotte'schen Gesetz desto besser, je schwächer ihre Dichtigkeit ist. Stickgas gab ganz ähnliche Resultate. Kohlensäure entfernt sich, wie man schon wufste, sehr stark vom Mariotte'schen Gesetz. Man wird natürlich auf den Gedanken gebracht, dafs das Mariotte'sche Gesetz nur für einen vollkommenen Gaszustand gültig sey, und dafs die atmosphärische Luft sich diesem Zustand nur nähere, wenn sie sehr verdünnt ist. Es bedurfte nothwendig der Anstellung von Versuchen mit Wasserstoffgas. Ich habe sie gemacht, aber dabei ein sonderbares Resultat erhalten, das mich sehr in Erstaunen setzte; es scheint mir von der Art, dafs es unsere Ideen über die mechanische Constitution der Gase von Grund aus umändert. Das Wasserstoffgas folgt ebenfalls nicht dem Mariotte'schen Gesetz, aber es weicht davon im *entgegengesetzten* Sinne ab. Das obige Verhältnifs, welches für Luft und andere Gase gröfser als eins ist, und mit dem Drucke zunimmt, ist beim Wasserstoffgase immer kleiner als eins, und nimmt, wenigstens bis zum Druck von 30 Atmosphären, fortwährend ab, so dafs das Wasserstoffgas ein *mehr als vollkommenes Gas* seyn würde. —

Digitized by Google

VI. *Ueber die Ablenkung der Magnetnadel durch die elektrische Batterie; von P. Riefs.*

Ich habe vor langer Zeit über diesen Gegenstand Versuche bekannt gemacht, aus welchen sich ergab, dafs die Ablenkung der Nadel abhängig von der Oberfläche der Batterie ist, und zwar bei Vergröfserung der Oberfläche abnimmt. Als ich vor Kurzem die Beschreibung jener Versuche durchlas, fiel mir der Umstand auf, dafs bei einigen derselben ein nach der Entladung nachhaltiges Zischen, und überall noch nach einigen Minuten ein Residuum bemerkt wurde [1]), wogegen ich neuerdings erfahren hatte, dafs eine Wassersäule von den dort gebrauchten Dimensionen eine Batterie vollständig entladet [2]). Ich wurde dadurch veranlafst, die Versuche über die Ablenkung zu wiederholen. Es wurde die in diesen Annalen, Bd. 65, S. 486, beschriebene Batterie angewendet, in welcher sieben Flaschen, einzeln oder zusammen benutzt werden konnten; bei der Entladung war die Innenseite der Batterie mit dem einen Arme eines Ausladers verbunden, während an dem anderen ein langer Kupferdraht zu dem Multiplicator ging, der ferner mit der Aufsenseite der Batterie und einer guten Ableitung in Verbindung gesetzt war. Der Multiplicator hatte 260 gut von einander isolirte Windungen, aus einem 105 Fufs langen, $\frac{1}{6}$ Linien dicken Kupferdraht und fünf Lagen bestehend, die Doppelnadel war $22\frac{1}{2}$ Linien lang, und besafs absichtlich eine bedeutende Richtkraft. Zwischen den Armen des Ausladers wurde eine Glasröhre von nahe 9 Zoll Länge und 4 Linien innerer Weite eingeschaltet, die 13,68 Grammen destillirten Wassers enthielt. Diese Vorrichtung entlud die Batterie augenblicklich und vollständig; ein an der Innenseite derselben befestigtes elektroskopisches Pendel fiel bei der Entladung sogleich, und weder das nach-

1) Diese Annalen, Bd. 40, S. 353.
2) Ebend. Bd. 65, S. 533.

Digitized by Google

haltige Zischen, noch ein Residuum wurde bemerkt. Es wurde nun die Ablenkung der Doppelnadel bei verschiedener Oberfläche der Batterie, und bei verschiedenartiger Einschaltung in den Schliefsungsbogen, von Zeit zu Zeit auch die Oscillationsdauer der Nadel beobachtet. Die in dem Folgenden gebrauchte Salmiaklösung in der Röhre wog 14 Grammen, der Baumwollenfaden war 16 Zoll lang und mit destillirtem Wasser befeuchtet, der Lindenholzcylinder 2 Zoll lang, 1 Zoll breit und war mehrere Tage in Brunnenwasser getaucht gewesen.

1 Schwingung der Nadel 6″,8.

Einschaltung.	Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Ablenkung.	
Wasser	7	18	32°	
	2	18	31	
	7	18	31	
Salmiaklösung	7	18	22	ein Funke erscheint zwischen den Windungen. Die Doppelnadel gestrichen.

1 Schwingung der Nadel 10″

Wasser	7	10	27°	
	—	—	27	
	1	10	27	
	—	—	27	
Baumwollenfaden	1	10	27	
	7	10	27	
Salmiaklösung	7	10	30	die Nadel kehrt nicht auf Null zurück und gebraucht zu 1 Oscill. 13″,8. Der Apparat in Stand gesetzt.

1 Schwingung 6″,2.

Salmiaklösung	7	8	13°	
	—	—	13	
	—	—	14	
Wasser	7	8	13	
	1	8	14	
Holzcylinder	7	8	14	
	—	—	14	
	1	8	12	Funke zwischen den Windungen.

Das

Digitized by Google

Das feuchte Holz und die Salzlösung geben also unsichere Resultate, da bei ihnen eine stärkere Ansammlung von Elektricität in den Multiplicatorwindungen und damit eine Aenderung des Magnetismus der Doppelnadel nicht zu vermeiden ist. Die Einschaltung des destillirten Wassers hatte diesen Uebelstand nicht, und gab hinlänglich constante Resultate (der Kreis, auf dem die Nadel spielte, war von 2 zu 2 Grad getheilt), aber gegen früher zeigte sich der Unterschied, dafs die Ablenkung von der Oberfläche der Batterie unabhängig blieb. Ich hatte mich bei jedem Versuche überzeugt, dafs eine ganz vollständige Entladung stattfand, und die früheren Resultate konnten nur durch das bei ihnen bemerkte Residuum veranlafst worden seyn, von dem mich spätere Versuche gelehrt hatten, dafs es bei Einschaltung von Wasser viel gröfser ist, als bei ganz metallischer Schliefsung [1]), und aufserdem mit vermehrter Oberfläche der Batterie zunimmt, statt dafs es bei metallischer Schliefsung von der benutzten Oberfläche unabhängig bleibt. Dafs diese Erklärung die richtige sey, zeigen die folgenden Versuche, bei welchen aufser der Wassersäule ein Funkenmikrometer in den Schliefsungsbogen eingeschaltet war, dessen Kugeln erst in Berührung und dann in einige Entfernung von einander gebracht waren.

Kugeln des Funkenmikrometers in Berührung.

Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Ablenkung.
7	10	22 kein Residuum
1	10	22 kein Residuum

Kugeln 0,1 Lin. von einander.

7	10	13 ohne das Residuum fortzunehmen die Batterie auf's Neue geladen.
7	10	21 starkes Residuum.
7	10	12 die Batterie gleich wieder gelad.
7	10	21 starkes Residuum.
1	10	20 die Batterie wieder geladen.
1	10	21 schwaches Residuum.
1	10	20 wieder geladen.
1	10	21 schwaches Residuum.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 53, S. 14.

Digitized by Google

Kugeln in Berührung.

Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Ablenkung.
1	10	22 kein Residuum.
7	10	22 kein Residuum.

Die Unterbrechung des Schliefsungsbogens von $\frac{1}{10}$ Linie, die bei ganz metallischem Bogen in allen mitgetheilten Versuchen ein gleiches Residuum gegeben haben würde, hat also hier, bei Einschaltung der Wassersäule, einen bedeutenden Einflufs auf dasselbe geübt. Während diefs Residuum bei Anwendung Einer Flasche so gering war, dafs es, zu der constanten Elektricitätsmenge in der Batterie hinzugefügt, die magnetische Ablenkung nur von 20 auf 21 Grad zu bringen vermochte, hat dasselbe bei sieben Flaschen die Ablenkung von $12\frac{1}{7}$ auf 21 Grad vermehrt. Wurde die Unterbrechung aufgehoben und damit das Residuum vermieden, so trat die Ablenkung von 22 Grad ein, durch eine Elektricitätsmenge, die gleichgültig in einer oder sieben Flaschen angehäuft seyn konnte. Diese merkwürdige Wirkung der langsamen Entladung durch Wasser wird aus den Betrachtungen erklärlich, die ich in diesen Annalen (Bd. 53, S. 15) über diese Entladungsweise mitgetheilt habe.

Was die Ablenkung der Magnetnadel durch vollständige Entladung der Batterie betrifft, so erscheint dieselbe in den bisher zugänglichen Versuchen unabhängig von der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie und der Beschaffenheit des angewandten Zwischenleiters im Schliefsungsbogen. Bestimmter läfst sich das Ergebnifs der obigen Versuche nicht aussprechen, da zu bedenken ist, dafs hier eine sehr complicirte Erscheinung vorliegt, die nur zwischen eng gestellten Bedingungen variirt werden kann. Die Entladung der Batterie darf weder zu schnell noch zu langsam geschehen, damit eine Ablenkung der Nadel überhaupt erfolge, und wo sie erfolgt, ist sie eine momentane Wirkung des elektrischen Stroms und von der Ablenkung durch den galvanischen Strom wesentlich verschieden. Wenn daher meine Versuche bei vollständiger Entladung der Batterie auch mit denen übereinstimmen, die Faraday in den

Digitized by Google

Experimental researches, alinea 363 (diese Annalen, Bd. 29), bekannt gemacht hat, so erscheinen mir die von ihm daraus hergeleiteten Gesetze und Folgerungen von sehr precärer Natur. Nachdem Faraday durch eine Batterieentladung eine bestimmte Ablenkung am Multiplicator erhalten hat, construirt er ein Volta'sches Element, das, $3\frac{1}{5}$ Secunden auf den Multiplicator wirkend, dieselbe Ablenkung hervorbringt, und schliefst, dafs die von dem Elemente gelieferte Elektricitätsmenge der in der Batterie angehäuften gleich sey (*alinea* 371). Dieser Schlufs scheint mir so wenig gerechtfertigt, als es der auf die Gleichheit zweier Magnete seyn würde, die eine gleiche Ablenkung am Multiplicator hervorbringen, nachdem der eine $3\frac{1}{5}$ Secunden lang, der andere eine viel kürzere unbekannte Zeit dem Instrumente nahe gebracht war.

Wir haben noch keine sichere Basis, von der aus der Strom der Reibungselektricität mit einem anderen Strome zu vergleichen wäre, und bis diese gewonnen seyn wird, kann eine solche Vergleichung der Wissenschaft weniger förderlich seyn, als das gesonderte experimentelle Studium der Wirkungen dieser Ströme. Auch das folgende Beispiel giebt hierzu einen Beleg. Als Ampère gleich nach der Oersted'schen Entdeckung den elektrischen Strom an der galvanischen Säule definirte, gab er beiläufig an, dafs ein solcher auch durch Reibungselektricität erzeugt werden kann, wenn man Conductor und Reibzeug einer Elektrisirmaschine mit einander verbindet, dafs aber an der Maschine die erzeugte Elektricitätsmenge in einer gegebenen Zeit dieselbe bleibe, welches Leitungsvermögen auch die Schliefsung besitze (*quelle que soit la faculté conductrice du reste du circuit*), während die Menge, welche die Säule in Bewegung setzt, in's Unbestimmte wächst, wenn man die Enden derselben durch einen besseren Leiter verbindet [1]). Ein leichter, an jeder Elektrisirmaschine anzustellende Versuch zeigt, dafs dieſs nicht richtig ist. Verbindet man Conductor und

1) *Annales de chimie, T. XV* (1820). Ampère, *recueil d'observations électrodyn. Par.* 1822. *p.* 13.

Digitized by Google

Reibzeug durch einen langen dünnen Metalldraht oder durch einen kurzen, mit Wasser genäfsten Baumwollenfaden, so kann man während des Spieles der Maschine vom Conductor Funken ziehen. Bei dieser Verbindung bleiben Scheibe und Conductor geladen, und es wird nothwendig in gleicher Zeit viel weniger Elektricität erzeugt und abgegeben, als bei besser leitender Verbindung, die den Conductor fortwährend entladet. In neuerer Zeit hat man jene Ansicht wiederholt, und, indem man sich auf Versuche über Ablenkung der Magnetnadel stützte, einen Unterschied zwischen dem Strome durch Reibungselektricität und dem durch Galvanismus, Thermoelektricität, Induction erzeugten darin zu finden geglaubt, dafs die Wirkung des ersten von der Beschaffenheit des durchlaufenen Bogens unabhängig sey. Auch diese Angabe widerspricht bekannten Erfahrungen. Eine elektrische Batterie liefert bei der Entladung einen Strom, der in dem Schliefsungsbogen thermische, mechanische, magnetische Wirkungen hervorbringt. Wer einmal einen Draht durch die Batterie zu schmelzen versucht hat, wird nicht zweifeln, dafs die thermische und mechanische Wirkung von der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie und von dem Leitungsvermögen des ganzen Schliefsungsbogens abhängt, und es könnte also jener Unterschied nicht allgemein, sondern nur in Bezug auf die magnetische Wirkung gelten. Aber auch unter dieser Einschränkung ist derselbe weder erwiesen noch wahrscheinlich. Wenn die Einwirkung der Natur des Schliefsungsdrahtes und der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie bei den beschränkten Versuchen über die Ablenkung der Nadel verdeckt bleibt, so tritt dieselbe dagegen bei der Magnetisirung von Nadeln durch den ganz metallischen Schliefsungsbogen auf das Entschiedenste hervor, wie Savary [1]) gezeigt hat und ich bestätigt gefunden habe.

1) *Annales de chimie, T. XXXIV.* — Poggendorff's Annal. Bd. 9, S. 443.

Digitized by Google

VII. *Ueber natürliches und künstliches Ultramarin; vom Prof. C. Brunner in Bern.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Das unter der Benennung *Ultramarin* bekannte Farbematerial ist schon oft Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Die Bestrebungen der Chemiker waren dabei von zweierlei Art. Zuerst suchte man durch die Analyse des sogenannten natürlichen Ultramarins dessen Zusammensetzung auszumitteln, um nachher nach Anleitung des hiedurch erhaltenen Resultats eine ähnliche Verbindung künstlich darzustellen.

A. Natürliches oder ächtes Ultramarin.

Die Bereitung dieser Substanz geschieht durch gröfstentheils mechanische Manipulationen, welche bezwecken, dieselbe aus dem Lasurstein, in welchem sie sich eingemengt befindet, abzutrennen. Wenn auch die Verfahrungsarten in etwas verschieden angegeben werden, so kommen sie doch sämmtlich darin überein, dafs sie auf ein Herausschlämmen aus dem gepülverten Gestein hinauslaufen.

Nachdem der Lasurstein durch öfteres Glühen und Ablöschen in kaltem Wasser hinlänglich mürbe gemacht ist, wird er zu Pulver zerrieben. Dieses wird hierauf mit einer geschmolzenen Mischung aus Wachs, Harz, Pech und Oelen angerührt, und alsdann mit lauem Wasser in einem steinernen Mörser bearbeitet. Aus dem emulsionartigen Gemenge setzt sich das Ganggestein ab, während das leichtere Ultramarin aufgeschlämmt bleibt. Durch Wiederholung und zweckmäfsige Leitung dieses Processes sucht man möglichst allen blaugefärbten Stoff auszuziehen, und sondert ihn in verschiedene Sorten, die zu verschiedenen Preisen in den Handel gebracht werden. Diejenigen von geringster Qualität, die bereits durch beigemengtes Ganggestein verunreinigt sind, führen die Benennung *Ultramarin-*

Digitized by Google

asche, cendre d'outremer. Der hohe Preis der ersten Qualitäten dieser Substanz wird, abgesehen von der mühsamen und schwierigen Darstellung, auch vorzüglich durch die geringe Ausbeute herbeigeführt, da man selbst aus gutem Lasurstein, nach Clément und Desormes [1]), nur 2 bis 3 Procent gewinnt.

Die erste chemische Zerlegung dieser Substanz verdanken wir den oben genannten Chemikern [2]). Dieselben fanden in 100 Theilen:

Kieselerde	35,8
Thonerde	34,8
Natron	23,2
Schwefel	3,1
kohlensauren Kalk	3,1.

Viele Jahre später lieferte (1828) C. G. Gmelin [3]) eine neue Analyse einer von ihm aus Paris bezogenen Probe mittlerer Qualität, und fand darin:

Kieselerde	47,306
Thonerde	22,000
Natron (kalihaltig)	12,063
Kalk	1,546
Schwefelsäure	4,679
Schwefel	0,188
Wasser, harzige Substanz nebst Verlust	12,218.

Aufser diesen beiden Analysen sind mir keine bekannt geworden. Dagegen besitzen wir mehrere Untersuchungen des Lasursteines, des Materials, aus welchem jene kostbare Farbe gezogen wird. Obgleich es unmöglich ist dieselben auf rationelle Weise zu vergleichen, indem offenbar ein so gemengtes Fossil, in verschiedenen Proben untersucht, keine nur irgendwie übereinstimmende Resultate geben kann, so suchte man doch auch auf diesem Wege über die Natur

1) *Annales de chimie, LVII, p.* 317.

2) Ebendaselbst, *p.* 322.

3) Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Würtemberg, II, S. 194. (Auch diese Ann. XIV, S. 367.)

Digitized by Google

des darin enthaltenen Farbstoffs einigen Aufschluſs zu gewinnen. Ich stelle hier die Resultate dieser Analysen zusammen:

	Klaproth [1]).	L. Gmelin [2]).	Varrentrapp [3]).	
Kieselerde	46,0	49	45,50	
Thonerde	14,5	11	31,76	
Natron		8	9,09	
Kalk	17,5	16	3,52	
Schwefel			0,95	
Schwefelsäure	4,0	2	5,89	
Eisenoxyd	3,0	4	0,86	(metallisch)
Chlor			0,42	
Wasser	2,0		0,12	
Kohlensäure	10,0			
Talkerde		2		

Die wichtigste Frage, welche sich für die Technik darbot, war die, zu wissen, welchem unter diesen Bestandtheilen nun eigentlich die blaue Färbung zuzuschreiben sey. Hierüber waren die Meinungen verschieden.

Margraff [4]), welcher schon im Jahr 1758 einige Versuche über Lasurstein bekannt machte, widerlegte die, wie es scheint, damals verbreitete Meinung, daſs der Lasurstein Kupfer enthalte, und ist geneigt, die Farbe einem Eisengehalte zuzuschreiben.

Guyton-Morveau [5]) erklärte das färbende Princip für Schwefeleisen. Dieser Meinung traten, wie es scheint, die Meisten bei. In neuester Zeit wurde sie wieder durch Varrentrapp [6]) vertheidigt. Clément und Desormes konnten in einer vorzüglich schönen Sorte von Ultramarin dieses Metall nicht auffinden. Ueber die Frage, welches die färbende Substanz sey, äufsern sie kein Wort.

1) Beiträge, 1, S. 189.

2) Schweigger's Journal, Bd. 14, S. 329.

3) Poggendorff's Annalen, Bd. 49, S. 520.

4) *Histoire de l'Académie royale de Berlin, année* 1758, *p.* 10.

5) *Annales de chimie, XXXIV, p.* 54.

6) Poggendorff's Annalen, Bd. 49, S. 521.

Digitized by Google

B. Künstlich erzeugtes Ultramarin.

Den Uebergang zu der Untersuchung und Bereitung der künstlichen, dem Farbstoff des Lasursteins ähnlichen Massen bilden einige zufällig gemachte Beobachtungen.

So führt Göthe (italiänische Reise. — Palermo, 13. April 1787) an, dafs man in Sicilien eine Art von Glasflufs, der sich in den Kalköfen bilde, in Tafeln geschnitten statt Lapis Lazuli zum Furniren von Altären, Grabmälern und anderen Verzierungen in Kirchen anwende.

Einen noch bestimmteren Fingerzeig zur Hervorbringung ähnlicher blauer Verbindung gab aber eine in einer Sodafabrik in Frankreich von Tessaert [1]) gemachte Beobachtung. Man bemerkte nämlich daselbst die Erzeugung einer auffallend blau gefärbten Substanz, die sich in den Oefen bildet, seitdem man sie aus einer Art von Sandstein gebaut hatte, während früher, so lange sie aus Backsteinen bestanden, dieselbe nicht erzeugt wurde. Vauquelin fand bei Untersuchung in dieser blauen Verbindung, nach Abscheidung des mechanisch eingemengten Sandes, welcher 44 Procent betrug, schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Kieselerde, Thonerde, nebst etwas Eisen und Schwefel. Er wies, auf diese Analyse gestützt, die Analogie dieser Verbindung mit dem Ultramarin nach.

Es lag nun nicht mehr ferne, durch synthetische Versuche eine Methode aufzufinden, durch welche dergleichen Verbindungen erzeugt werden könnten. Es scheint, dafs dieses zuerst in Frankreich gelang. Guimet war der erste, der ein dem ächten Ultramarin nahestehendes Product in den Handel brachte, und noch jetzt ist das unter seinem Namen verbreitete eines der schönsten.

Mittlerweile haben weder Gelehrte noch Techniker versäumt, diesen Gegenstand weiter zu bearbeiten. Von letzteren scheint, vielleicht mehr auf empirischem Wege, ohne Zweifel aber gleichwohl in Folge analytischer Untersuchungen der im Handel verbreiteten Producte, die Bereitung in mehreren Weisen entdeckt worden zu seyn. Dafs man je-

1) *Annales de chimie, LXXXIX, p.* 88.

Digitized by Google

doch nichts Bestimmtes hierüber erfuhr ist natürlich. Die Veröffentlichung der Verfahrungsarten gehört im Allgemeinen nicht zu dem Geschäfte des Fabrikanten. Dafs diese Methoden ziemlich ausgebildet und sicher seyen, geht aus den bedeutend erniedrigten Preisen und den zum Theil wirklich schönen Qualitäten der gegenwärtig im Handel verbreiteten Präparate hervor.

Ohne Zweifel wurde diese Fabrication am meisten gefördert durch die von C. G. Gmelin im Jahr 1828 bekannt gemachte Abhandlung [1]). In dieser gründlichen Arbeit ertheilt Gmelin eine deutliche Vorschrift zur Bereitung von künstlichem Ultramarin. Wenn auch dieselbe nicht als eine ganz sichere und ein immer gleichartiges, ja vielleicht nie ein dem natürlichen Stoffe sehr annäherndes Product liefernde anzusehen ist, auch wohl die heut zu Tage so niedrigen Preise dieser Fabrikate nicht aushalten dürfte, so mag sie doch wohl für alle seitherigen Bestrebungen den Ausgangspunkt gebildet haben.

Einzelne Analysen von künstlichen Ultramarinsorten haben in der neuesten Zeit Elsner und Varrentrapp geliefert. Ihre Angaben sind folgende:

	Varrentrapp [2]).	Elsner [3]).
Natron	21,476	23,00
Kali	1,752	
Kalk	0,021	
Thonerde	23,304	29,50
Kieselerde	45,604	40,00
Schwefelsäure	3,830	3,40
Schwefel	1,685	4,00
Eisen	1,063	Oxyd 1,00
Chlor	Spuren	

1) Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Würtemberg, II, S. 191. (Ann. Bd. 14, S. 363.)

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 49, S. 520.

3) Dingl. polytechn. Journ. Bd. 83, S. 461.

Digitized by Google

Die Vorschrift, welche Gmelin zur Bereitung des Ultramarins mittheilt, ist kürzlich folgende:

Wasserhaltende Kieselerde (aus einem natürlichen Silicate auf gewöhnliche Art bereitet) wird in einer Auflösung von Aetznatron aufgelöst, dazu so viel reines Alaunerdehydrat zugesetzt, dafs auf 35 Theile wasserfreie Kieselerde etwa 30 Th. wasserfreie Thonerde kommen. Die breiartige Masse wird unter fleifsigem Umrühren zum trocknen Pulver abgedampft, dieses zerrieben und mit ungefähr gleich viel Schwefelblumen innig gemengt. Zu dieser Mischung wird nun ein Gemenge aus gleichen Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons und Schwefelblumen zugesetzt, und zwar so viel, als das durch das erste Abdampfen nach dem Eintragen des Alaunerdehydrats erhaltene Pulver betrug. Dieses Gemenge wird nun in einem gut verschlossenen Tiegel zwei Stunden lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Die auf diese Art erhaltene grünlichgelbe Masse wird nun entweder in irdenen Tiegeln oder in Röhren bei etwas gehindertem Luftzutritte so lange gebrannt, bis sie die gewünschte blaue Farbe angenommen hat. Diese letzte Operation beschreibt Gmelin als die schwierigste, und giebt zu ihrer Ausführung verschiedene Handgriffe an.

Schliefslich bemerkt Gmelin, es möchte zu technischer Bereitung, statt des Alaunerdehydrats, ein möglichst eisenfreier, durch Behandlung mit Salzsäure und Schlämmen gereinigter Thon wohl anwendbar seyn.

Aufser dieser Vorschrift besitzen wir noch zwei andere.

Nach Robiquet [1]) wird ein Gemenge von 2 Th. Porcellanthon, 3 Schwefel und 3 trocknem kohlensauren Natron in einer irdenen Retorte bis zum Aufhören der Entwicklung von Dämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, die Masse zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und das zurückbleibende Pulver noch einmal bis zum Austreiben des Schwefels erhitzt.

Nach Tiremon [2]) werden 1075 krystallisirtes kohlen-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. 10, S. 91.

2) Journ. für pract. Chemie, Bd. 26, S. 14.

Digitized by Google

saures Natron in seinem Krystallwasser geschmolzen, 5 rother Schwefelarsenik und so viel feuchtes Alaunerdehydrat als 7 geglühter Alaunerde entspricht, 100 gesiebter Thon und 221 Schwefelblumen zugesetzt, die Masse zur Trockne verdampft und in einem Tiegel anfangs gelinde, zuletzt zum Rothglühen erhitzt. Endlich wird das erhaltene Product in bedeckten Schaalen bei einer bis zum dunkeln Rothglühen gehenden Hitze unter bisweiligem Umrühren 1 bis 2 Stunden lang geröstet.

Zuletzt theilte noch Elsner [1]) einige Erfahrungen über eine Reihe von ihm angestellter Versuche mit, aus welchen zwar meistens blofs negative Resultate hervorgingen.

Eigene Versuche.

Den Ausgangspunkt bei diesen bildete die Gmelin'sche Vorschrift. Es wurden zuerst verschiedene Proben genau nach dieser Anleitung bereitet. Es zeigte sich bald, dafs zwar auf diesem Wege ziemlich brauchbare Präparate erhalten werden können, dafs aber das Gelingen von mehreren Umständen abhängt, die man nicht ganz in seiner Gewalt hat. Alle erhaltenen Proben standen dem natürlichen Ultramarin, so wie auch den meisten künstlichen Sorten an Schönheit bedeutend nach, und immer zeigten sie, besonders neben ersteres gehalten, einen Stich in's Grünliche. Obgleich zu mehreren dieser Bereitungen chemisch reine Materialien genommen, auch Porcellantiegel statt der gewöhnlichen hessischen angewandt wurden, so wollte es doch nicht gelingen dem Präparate die zur Anwendung in der Malerei so nöthige Reinheit der Farbe zu verschaffen. Aufser diesem schien auch der mittlerweile so sehr gesunkene Preis der künstlichen Ultramarine zu beweisen, dafs die Fabrikanten bereits einfachere Methoden besitzen müssen, und gewifs sich nicht mit der ängstlichen Reinigung der in Anwendung zu bringenden Materialien plagen. In dieser letzten Meinung wurde ich durch die Analyse verschiedener Proben von sehr schönem Ultramarin, sowohl

1) Dingl. polytechn. Journ. Bd. 80, S. 461.

Digitized by Google

künstlichem als natürlichem, bestärkt, in denen sehr verschiedene Verhältnisse der Bestandtheile, und namentlich immer kleine Mengen von Eisen angetroffen wurden.

Es wäre offenbar zwecklos hier die vielen ganz und halb mifslungenen Versuche aufzuzählen, die ich angestellt habe. Nur zwei dabei gemachte Beobachtungen mufs ich erwähnen, welche nachher besonders wichtig geworden sind.

Als ich nämlich einst eine Probe nach Gmelin bereiteten Ultramarins von ziemlich blasser Farbe auf einer Porcellanscherbe erhitzte und ein Stückchen Schwefel darauf warf, bemerkte ich, dafs das Pulver an den dem brennenden Schwefel zunächst liegenden Stellen eine viel dunklere Farbe annahm. Um zu erfahren, ob diese Wirkung von einer directen Verbindung mit Schwefel oder von der durch das Brennen des Schwefels entstehenden schweflichten Säure herrühre, glühte ich eine Probe des nämlichen Ultramarins, dem etwas Schwefel beigemengt worden war, in einem gut verschlossenen Tiegel. Es entstand jedoch keine Veränderung der Farbe. Eine andere Probe in einer Glasröhre geglüht, während ein Strom schwefligsaures Gas durchgeleitet wurde, färbte sich eben so wenig. Es schien also gemeinschaftliche Einwirkung von Schwefel und Sauerstoff nöthig zu seyn.

In der Absicht zu erfahren, ob nicht ein schwach gefärbtes Product durch nochmaliges Glühen mit Schwefelleber verbessert werden könnte, machte ich ein Gemenge aus gleichen Theilen eines solchen trocknen kohlensauren Natrons und Schwefels, und glühte es in einem bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten wurde es ausgewaschen, und stellte nun ein grünlichblaues Pulver dar, welches durch Brennen mit Schwefel nach oben beschriebener Art eine viel dunklere Farbe annahm.

Diese letztere Beobachtung führte zugleich auf die Vermuthung, dafs die Behandlung der Materialien in feuchtem Zustande ganz überflüssig seyn möchte, welches sich auch im Verfolge der Arbeit bestätigte.

Ehe ich nun das Verfahren zur Bereitung des Ultrama-

Digitized by Google

rins, wie es sich nach unendlich vielen Versuchen zuletzt gestaltete, beschreibe, will ich die Auswahl der hiezu in Anwendung zu bringenden Materialien des Näheren angeben.

1) *Kieselerde.* Als solche wende ich einen natürlich vorkommenden, ziemlich reinen Kiessand an. Derselbe findet sich in der Nähe von Lengnau, im Canton Bern, und wird zu technischem Behufe seit langer Zeit bergmännisch gewonnen. Er ist bei uns unter der Benennung *Hupererde* bekannt, und dient als ein vortreffliches feuerfestes Material zur Verfertigung von Glashäfen, Backsteinen, Tiegeln und anderen Gegenständen, die einen sehr hohen Hitzgrad zu ertragen haben [1]). Zu unserer Anwendung lasse ich dieses Fossil auf einem Präparirsteine auf's Feinste reiben und zuletzt noch mit Wasser schlämmen.

2) *Thonerde.* Statt dieser nehme ich gewöhnlichen Kalialaun. Obgleich ein kleiner Eisengehalt nicht sehr wichtig zu seyn scheint, so ist es doch zu empfehlen, den Alaun durch einmaliges Umkrystallisiren zu reinigen. Zur Anwendung wird er hierauf so weit gebrannt, dafs er ungefähr das *Alumen ustum* der Pharmaceuten darstellt. Im Kleinen kann dieses in einer silbernen Schaale vorgenommen werden, zu fabrikmäfsigem Betriebe würde es am besten auf einem eigens dazu gebauten Heerde geschehen. Diese Operation ist jedenfalls die mühsamste der ganzen Bereitung. Der gebrannte Alaun wird gepülvert, und durch Abwägen einer Probe desselben und Glühen im Platintiegel die Procente bestimmt, die er bei mäfsiger Rothglühhitze noch verliert, damit bei der nachherigen Gewichtsbestimmung er als in diesem letzteren Zustande genommen berechnet werden könne. Diese Bestimmung ist zwar keineswegs vollkom-

1) Eine Analyse dieses Minerals gab in 100 Theilen:

Kieselerde	94,25
Thonerde	3,03
Kalk	1,61
Eisenoxyd	0,94
Verlust	0,17
	100,00.

Digitized by Google

men genau, denn bei verschiedenen Graden der Glühhitze giebt der Alaun nebst dem Wasser ungleiche Quantitäten von Säure ab, doch ist das auf diese Art bestimmte Verhältnifs hinlänglich genau [1]). Man verwahrt ihn nach dem Brennen vor feuchter Luft geschützt.

3) *Schwefel.* Bei den Schmelzungen der anzugebenden Mischungen dienen gewöhnliche Schwefelblumen. Zu dem am Ende vorzunehmenden Brennen mit Schwefel ist es zweckmäfsig durch Destillation gereinigten anzuwenden.

4) *Kohle.* Gewöhnliches ziemlich feines Holzkohlenpulver.

5) *Kohlensaures Natron.* Käufliches, wenn man will durch Umkrystallisiren gereinigtes Salz läfst man an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, und erhitzt dieses zuletzt noch in einer Schaale, bis es wasserfrei ist.

Die Bereitung des Ultramarins geschieht nun auf folgende Art;

Man mengt 70 Kieselerde (Huper),
240 gebrannten Alaun (wasserfrei berechnet),
48 Kohlenpulver,
144 Schwefelblumen,
240 wasserfreies kohlensaures Natron.

Damit die Mengung so genau als möglich geschehe, werden die zuerst auf gewöhnliche Art in einer Reibschaale gemengten Materialien in einem Pulverisirapparate tüchtig durchgearbeitet. Ich bediene mich hiezu einer Flasche von starkem Kupferblech, inwendig verzinnt, mit etwas weiter Oeffnung, von ungefähr 2 Liter Inhalt, gebe 1 bis 2 Loth des Gemenges hinein und zugleich 1 bis $1\frac{1}{2}$ Pfund des gröbsten Eisenschrotes. Nach Verschliefsen der Flasche wird nun dieselbe während 5 bis 10 Minuten anhaltend und kräftig geschüttelt, hierauf auf ein weites Drahtsieb entleert, auf welchem die Eisenkugeln zurückbleiben.

Von der sorgfältigen Ausführung dieser Mengung hängt

1) Seitherige Versuche zeigten übrigens, dafs auch lufttrockner gepülverter Alaun angewandt, und daher dieses immerhin lästige Brennen umgangen werden kann.

Digitized by Google

das Gelingen der Bereitung wesentlich ab. Das Pulver mufs ganz unfühlbar fein seyn, und eine gewöhnliche Lupe darf keine Verschiedenheit in der Färbung der Theilchen zu erkennen geben.

Nun füllt man in einen hessischen Tiegel so viel des Gemenges als derselbe zu fassen vermag, bedeckt denselben mit einem Ziegel und lutirt den Deckel auf gewöhnliche Art. So wird nun der Tiegel dem Feuer übergeben, welches sogleich zum mäfsigen Rothglühen gebracht und etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden möglichst gleichmäfsig erhalten wird. Auf den Grad der Hitze hat man sehr zu achten; durch einige Uebung wird man ihn bald treffen lernen. Jedenfalls hüte man sich, dieselbe zu stark zu geben. Ist die Operation gelungen, so stellt nach dem Erkalten der Inhalt des Tiegels eine locker zusammengesinterte, theils grünlich, theils röthlichgelbe schwefelleberartige Masse dar, von ungefähr $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens. Erscheint sie dagegen fest und geschmolzen, mehr bräunlich und auf ein kleineres Volumen reducirt, so war die Hitze zu stark.

Der lockere Klumpen löst sich leicht vom Tiegel ab, und wird nun in einer Schaale mit Wasser übergossen. Die Masse weicht sich leicht auf, es entsteht eine Auflösung von Schwefelnatrium, und ein dunkel grünlichblaues Pulver scheidet sich ab. Dieses wird öfter mit frischem Wasser, wenn man will kochend, ausgewaschen, so lange, bis die Auswaschflüssigkeit keinen merklichen Schwefellebergeschmack mehr zeigt, dann getrocknet.

In diesem Zustande stellt das Präparat ein hell aschgraues leichtes Pulver dar. Man überzeugt sich, ob eine kleine Probe desselben, auf einer Porcellanscherbe erhitzt, durch darauf geworfenen Schwefel, bei dem Abbrennen desselben, eine bläuliche Färbung annimmt. Diese wird immer noch sehr schwach seyn, etwa wie gebläute Wäsche.

Das erhaltene Product wird nun mit seinem gleichen Gewichte Schwefel und seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewichte wasserfreien kohlensauren Natrons auf die oben beschriebene Art innig gemengt, und eben so wie das erste Mal gebrannt.

Digitized by Google

Das Pulver sintert wieder etwas zusammen, doch vermindert sich sein Volumen weniger als bei der ersten Glühung. Nach dem Erkalten wird die Masse eben so wie das erste Mal mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Eine Probe des nunmehrigen Präparats auf der Scherbe mit Schwefel gebrannt, wird nun schon eine bedeutend intensivere blaue Färbung annehmen.

Die Menge des erhaltenen Products wird ungefähr so viel wie nach dem ersten Glühen betragen. Man mengt es wieder mit 1 Th. Schwefelblumen und $1\frac{1}{7}$ kohlensauren Natron und glüht es zum dritten Male genau so wie bisher. Nach dem Erkalten wird die Masse wieder mit Wasser behandelt, allein diesmal vollständiger ausgewaschen als nach den ersten beiden Glühungen. Es ist gut dieselbe eine Zeit lang mit Wasser zu kochen, dann auf einem Filter oder auf einer Leinwand durch fliefsendes Wasser so lange kalt auswaschen zu lassen, bis das Auswaschwasser durch essigsaures Bleioxyd nicht mehr gebräunt wird. Von diesem Umstande hängt zum Theil die nachherige Farbe des Products ab.

Wenn nun eine kleine Probe des getrockneten Pulvers durch Brennen mit Schwefel eine schöne blaue Farbe annimmt, so kann zu der letzten Operation geschritten werden; im entgegengesetzten Falle wiederholt man noch einmal das Glühen mit Schwefel und Soda. Es hängt dieses gänzlich von dem bei den drei Glühungen angewandten Feuergrade ab. Gewöhnlich ist man nach der dritten Glühung am Ziele. Sollte das Feuer zu schwach gewesen seyn, so kann eine vierte Glühung erfordert werden.

Man schlägt jetzt das gut getrocknete bläulichgrüne Pulver durch ein feines Florsieb, wodurch zuweilen kleine bräunlich gefärbte harte Körnchen ausgesondert werden. Diese rühren theils von dem Tiegel, theils von der vielleicht stellenweise durch zu grofse Hitze geschmolzenen und durch das Wasser nicht gehörig aufgeweichten Masse selbst her, und müssen sorgfältig beseitigt werden.

End-

Digitized by Google

Endlich schreitet man zu der letzten Operation, zu dem Brennen mit Schwefel.

Zu diesem Ende wird auf einer gufseisernen Platte (im Kleinen auf einem Platinblech) eine etwa 1 Linie dicke Lage gepülverten, am besten durch Destillation gereinigten Schwefels ausgebreitet, auf diesen ungefähr eben so viel oder etwas mehr des gut getrockneten Präparats gleichmäfsig aufgestreut, welches am besten mittelst eines Streulöffels oder eines kleinen Siebes geschieht, und nun die Platte durch ein Kohlenfeuer so weit erhitzt, bis der Schwefel sich entzündet. Man sorgt jetzt dafür, dafs der Schwefel bei der möglichst niedrigen Temperatur vollständig verbrenne, so dafs das Pulver selbst so wenig als möglich zum Glühen kommt. Dieses wird durch Mäfsigung des Feuers oder gänzliches Wegnehmen desselben erlangt. Im Grofsen dürfte es am besten seyn, das Brennen auf einem mit Thüren versehenen Heerde vorzunehmen, und durch Oeffnen oder Schliefsen der letzteren die Verbrennung zu leiten. Diese Operation wird mit dem nämlichen Pulver drei bis vier Mal vorgenommen, nach jedesmaligem Brennen dasselbe von der Platte abgenommen und etwas zerrieben. Hat das Präparat die möglich schönste Farbe erlangt, so ist die ganze Bearbeitung am Ende. Um diesen Punkt genau zu beurtheilen, thut man am besten bei gröfseren Partien durch einige Versuche im Kleinen diesen Punkt aufzusuchen, und sich alsdann bei der Bearbeitung der ganzen Masse nach dieser Probe zu richten [1]).

Bei dieser letzten Operation nimmt das Präparat etwas an Volumen zu, und erlangt eine lockere, gewissermafsen flaumige Beschaffenheit. Eine eigentliche Krystallisation konnte ich mit dem Vergröfserungsglase nicht daran bemerken. Zum technischen Gebrauche ist es nothwendig, dafs es wieder in den fein gepülverten Zustand zurückgeführt werde, welches durch Bearbeitung in dem oben beschriebenen Pulverisirapparate geschieht. Die Menge des

1) Es geht auch an, das Präparat zu jedesmaligem Brennen mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts Schwefels zu mengen und auf die Platte auszubreiten.

Digitized by Google

aus der oben angegebenen Quantität der Materialien erhaltenen Präparats wird ungefähr 160 betragen.

Zum Schlusse will ich noch einige Erfahrungen mittheilen, welche geeignet seyn dürften, über die Entstehungsweise des künstlichen Ultramarins, so wie überhaupt über dessen chemische Natur einiges Licht zu verbreiten.

Bei dem ersten Glühen des in Arbeit genommenen Gemenges entsteht bereits eine chemische Verbindung von Schwefel, Natrium, Kieselerde und Thonerde. Dieselbe ist noch wenig, zuweilen fast gar nicht gefärbt. Dafs sich jedoch eine solche wirklich gebildet habe, geht aus dem Umstande hervor, dafs die mit Wasser gut ausgewaschene Masse durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung von Kieselerdehydrat zersetzt wird. Der Zusatz des Kohlenpulvers bei der ersten Glühung ist an sich nicht wesentlich, hat jedoch die vortheilhafte Wirkung, das Zusammenschmelzen der Masse zu verhüten. Bei den folgenden Glühungen ist dieser Zusatz unnöthig.

Bei dem zweiten Glühen der Masse mit Schwefel und kohlensaurem Natron nimmt der Schwefel-, vielleicht auch der Natrongehalt zu. Eine merkliche Gewichtszunahme tritt zwar nicht ein, weil dieselbe ohne Zweifel nur gering ist, und von dem bei der Manipulation unvermeidlichen Verluste aufgewogen wird.

Das nunmehrige Product zeigt nun schon nach dem Auswaschen und Trocknen eine deutliche, obgleich noch schwache grünlichblaue Farbe, welche bei dem Brennen einer Probe mit Schwefel in offenem Feuer in ein reines, obgleich noch blasses Blau übergeht.

Bei dem nun folgenden dritten Glühen mit Schwefel und Soda nimmt der Schwefelgehalt noch mehr zu. Die gewaschene und getrocknete Masse zeigt nun schon eine intensive, stark in's Grünliche spielende blaue Farbe, und ist gänzlich ohne das das Ultramarin so sehr auszeichnende Feuer.

Man könnte glauben, dafs alle drei Operationen in *eine* vereinigt werden könnten, entweder durch länger andauernde

Digitized by Google

Glühung oder durch gröfseren Zusatz der Materialien. Directe Versuche, in beiden Beziehungen angestellt, gaben jedoch kein günstiges Resultat.

Das nun folgende Brennen mit Schwefel ist der in theoretischer Beziehung merkwürdigste Theil der Operation. Das Präparat nimmt erst durch diese Behandlung seine wahre Farbe an. Dabei erleidet es eine Gewichtszunahme von 10 bis 20 Procent. Diese Zunahme ist verschieden, und hängt theils von der Beschaffenheit des Products vor dem Brennen, theils von der Art, wie diese Operation geleitet wird, ab.

Was den ersteren Umstand anbelangt, so dürfte es schwer seyn, das Präparat durch jene drei Glühungen immer auf den nämlichen Zustand zu bringen. Doch kann hier Uebung, besonders bei Bearbeitung gröfserer Massen, wohl einige Sicherheit gewähren. Ganz besonders mufs ich auf das feine Pülvern und genaue Mengen der Masse wiederholt das gröfste Gewicht legen. Wird dieses versäumt, so erhält man nicht nur ein mit weifslichen Punkten durchmengtes Präparat, sondern es erhält dasselbe niemals eine schöne, wenn auch zuweilen ziemlich dunkle Farbe. Bei dem Brennen mit Schwefel nimmt, wie schon oben bemerkt wurde, das Product an Gewicht zu. Diese Zunahme ist ungleich, und kann bei öfter, 10 bis 15 Mal wiederholtem Brennen der Probe bis auf 20 Procent ansteigen. Nach 3- bis 4maligem Brennen ist gewöhnlich die Farbe auf den höchsten Punkt von Intensität gelangt, und dann beträgt die Zunahme 5 bis 10 Procent [1]).

Um diese Gewichtszunahme mit dem Schwefelgehalt zu vergleichen, wurde dieser sowohl in der noch ungebrannten Masse, als in Proben von verschiedenem Grade des Brennens bestimmt und mit der Gewichtszunahme verglichen.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts geschah durch Behandlung einer gewogenen Probe mit stark rauchender Sal-

1) Schon Clément und Desormes führen an, dafs das ächte Ultramarin beim Glühen in Sauerstoffgas um 1 Proc. an Gewicht zunehme. *Annales de chimie, LVII, p.* 320.

Digitized by Google

petersäure, erst bei gewöhnlicher, dann etwas erhöhter Temperatur in einer geräumigen Flasche, bis die Zersetzung vollständig erfolgt war. Die hierauf mit Wasser verdünnte Masse zeigte nie ausgeschiedenen Schwefel. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun nach vollständigem Auswaschen der Kieselerde mit Chlorbaryum gefällt, und aus dem mit siedendem Wasser gewaschenen und geglühten schwefelsauren Baryt der Schwefel berechnet.

100 des noch nicht mit Schwefel gebrannten Präparats gaben, auf diese Art behandelt: 5,195 Schwefel.

100 des nämlichen Präparats wurden nun mit Schwefel vier bis fünf Mal gebrannt, bis die Farbe die höchste Intensität zeigte. Die Gewichtszunahme betrug 10,16. Mit Salpetersäure wie oben behandelt, wurde erhalten 12,811 Schwefel. Es bestand mithin jene Gewichtszunahme

in 7,618 Schwefel und
2,542 Sauerstoff [1])
10,160.

Um nun bei diesem Anlasse die Zusammensetzung der Verbindung überhaupt kennen zu lernen, wurden die übrigen Bestandtheile auf folgende Weise bestimmt. 1,010 des noch ungebrannten scharf getrockneten Präparats wurden in einer Achatschaale mit Salzsäure zu einem Brei angerührt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte. Nach einiger Zeit schied sich die Kieselerde gallertartig aus. Die Masse wurde nun mit noch mehr Wasser zerrührt und eine Zeit lang digerirt, dann die Kieselerde auf dem Filter gesammelt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Sie wog nach dem Glühen 0,346.

Die salzsaure Auflösung wurde mit Ammoniak übersättigt, und der Niederschlag (Thonerde und Eisenoxyd) voll-

1) Wiederholte Versuche mit anderen Proben gaben zwar etwas verschiedene Zahlen, weil die Gewichtszunahme nicht immer gleich ist. In jedem Falle war aber die Zunahme an Schwefelgehalt geringer als die ganze Gewichtsvermehrung. Die Frage, wie viel des gefundenen Schwefels als Schwefelsäure in der Verbindung enthalten sey, kommt, wie natürlich, hier nicht in Betracht.

Digitized by Google

ständig ausgewaschen und geglüht. Er wog 0,313. Mit Salzsäure digerirt löste er sich auf unter Zurücklassen von 0,007 Kieselerde. Diese Auflösung in warme Kalilauge eingetragen, gab einen Niederschlag von Eisenoxyd, welcher 0,025 wog, also Thonerde =0,281.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak vermischt und 12 Stunden bei gelinder Wärme digerirt. Der entstandene Kalkniederschlag wog nach dem Brennen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak 0,047.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, zuletzt in der Platinschaale und aus dem zurückgebliebenen Salze die Ammoniaksalze durch Erhitzen entfernt, hierauf mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure vermischt, in einer kleinen Platinschaale zur Trockne verdampft und anhaltend geglüht, zuletzt unter öfterem Zusetzen von kohlensaurem Ammoniak. Das zurückbleibende schwefelsaure Natron wog 0,586, und liefs beim Auflösen in Wasser 0,009 Kieselerde zurück; mithin schwefelsaures Natron 0,577 =0,18815 Natrium. Die Auflösung des schwefelsauren Natrons gab beim Abdampfen deutliche Glaubersalzkrystalle, und reagirte mit Platinsolution nicht auf Kali.

Diese Analyse giebt nun, auf 100 berechnet, folgende Zusammensetzung des noch nicht mit Schwefel gebrannten Ultramarins:

Kieselerde	35,841
Thonerde	27,821
Kalk	2,619
Eisenoxyd	2,475
Natrium	18,629
Schwefel	5,193
Sauerstoff (als Verlust)	7,422.

Da aber 100 Th. beim Brennen mit Schwefel zu 110,16 werden, worin 12,811 Schwefel enthalten sind, die übrigen Bestandtheile dagegen keine Veränderung erleiden, so mufs das mit Schwefel gebrannte Ultramarin bestehen aus:

Digitized by Google

Kieselerde	32,544
Thonerde	25,255
Kalk	2,377
Eisenoxyd	2,246
Natrium	16,910
Schwefel	11,629
Sauerstoff (als Verlust)	9,039.

Vertheilt man nun den Sauerstoff auf den Schwefel und das Natrium unter der Voraussetzung, dafs er damit schwefelsaures Natron bilde, so hat man statt der drei zuletzt aufgeführten Bestandtheile:

Schwefelsaures Natron	20,157	
Natrium	10,337	= 17,421 Schwefelnatrium.
Schwefel	7,084	

Hieraus ergiebt sich zugleich, dafs das Schwefelnatrium als einfaches anzusehen ist, indem die Theorie auf 10,337 Natrium 7,149 Schwefel fordert.

Es ist übrigens klar, dafs diese Aufstellung, wie alle ähnlichen Darstellungen complicirter Verbindungen, keine absolute, sondern blofs eine theoretische Gültigkeit haben kann, und es dahingestellt bleiben mufs, den Schwefel dem Natrium, dem Kalk oder dem Eisen beizufügen, in welchem Falle alsdann ein Antheil Natrium mehr als Natron in Rechnung zu bringen wäre. Ueber solche Zweifel kann keine Erfahrung entscheiden.

Fährt man, nachdem das Ultramarin bei dem Brennen mit Schwefel seine höchste Intensität erreicht hat, mit dieser Behandlung fort, so gelangt man nach einiger Zeit auf einen Punkt, da keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Erhitzt man nun weiter, ohne Schwefel zuzusetzen, so nimmt das Gewicht wieder ab. Dabei verändert sich jetzt die Farbe und geht in ein blasseres Blau über, gewissen Sorten von natürlichem Ultramarin ähnlich, oft mit einem schwachen Stich in's Lilafarbene. Mit dieser Veränderung ist zugleich eine mechanische verbunden; das Pulver verliert seine lockere flaumige Beschaffenheit, und wird dichter und

Digitized by Google

körniger. Es gelang mir nicht immer diese Veränderung zu erhalten. Bei manchen Proben (auch käuflichen) trat sie bald ein, bei anderen nur sehr unvollkommen, selbst nach stundenlangem Erhitzen. Ein auf diese Art verändertes Ultramarin giebt, mit Salzsäure behandelt, keinen Schwefelwasserstoff aus, enthält also kein unoxydirtes Schwefelmetall. Man sollte denken, dafs es bei dieser Veränderung durch Oxydation an Gewicht zunehmen müsse. Die Abnahme möchte sich vielleicht daraus erklären lassen, dafs, während ein Antheil Schwefel das Schwefelnatrium verbrennt, das entstehende Natron an die Kieselerde oder überhaupt an die übrigen Bestandtheile trete. Da nun der fortgehende Schwefel mehr beträgt, als der ihn ersetzende Sauerstoff, so mufs Gewichtsabnahme erfolgen.

Dieses blassere Ultramarin möchte wohl ebenfalls eine Anwendung finden, vielleicht mit dem anderen in dem natürlichen und manchen künstlichen Sorten enthalten seyn.

Noch waren drei Punkte zu untersuchen übrig.

1) In wiefern ist nämlich ein Gehalt von Kalk, wie er in fast allen käuflichen Ultramarinsorten gefunden wird, wesentlich.

2) Ist die Gegenwart von Eisen zur Hervorbringung der Farbe nothwendig, oder vielleicht dieselbe im Gegentheil schädlich?

3) Ist die Gegenwart von Natron erforderlich, oder kann dieses durch Kali ersetzt werden?

Dafs der Kalkgehalt nicht wichtig sey, geht wohl schon aus dem Umstande hervor, dafs in der oben angegebenen Mischung nur eine sehr geringe, zufällig in den Materialien enthaltene Quantität zugegen ist. Es wurde gleichwohl versucht, auch diesen Umstand direct auszumitteln. Ich setzte zu diesem Ende bei mehreren Zubereitungen bis 8 Proc. Kalk zu. Allein die erhaltenen Producte waren von den ohne diesen Zusatz bereiteten nicht verschieden.

Dafs der Eisengehalt keine sehr wichtige, wenigstens keine förderliche Rolle spiele, ergab sich aus dem Umstande, dafs eine Mischung nach obiger Vorschrift mit voll-

Digitized by Google

kommen eisenfreien Materialien [1]) und Vermeidung der Eisenkugeln beim Pülvern bereitet, ein dem aus den gewöhnlichen dargestellten ganz gleiches Präparat gab. Uebrigens zeigte sowohl sehr schönes künstliches Ultramarin von Guimet, als auch ächtes aus Rom bezogenes bei genauer Prüfung einen deutlichen Eisengehalt.

Ob eine etwas gröfsere Menge von Eisen der Farbe schädlich sey, schien mir nicht sehr wichtig zu untersuchen, läfst sich aber wohl *a priori* als wahrscheinlich annehmen.

Endlich schien mir noch die Frage der Untersuchung werth, ob die blaue Farbe im Wesentlichen einer Natronverbindung zuzuschreiben sey, oder ob vielleicht auch durch Anwendung von Kali eine solche horvorgebracht werden könne.

Zu diesem Ende wurde eine Bereitung nach oben gegebener Vorschrift in allen Theilen durchgeführt, unter Anwendung von kohlensaurem Kali (durch Verbrennen von Weinstein bereitet), statt des kohlensauren Natrons. Nach dreimaligem Glühen der Mischung wurde jedoch eine beinahe weifse Masse erhalten, die, mit Schwefel gebrannt, nicht die geringste blaue Färbung annahm, obgleich sie, mit Salzsäure übergossen, reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

Es geht hieraus in Bestätigung von Gmelin's [2]) Angabe hervor, dafs sich mittelst Kali (ohne Natron) kein Ultramarin hervorbringen lasse, dafs aber dennoch dadurch eine ähnliche Verbindung, obgleich von weifser Farbe, entstehe. Zugleich scheint diese Erfahrung ein neuer Beweis zu seyn, dafs die blaue Farbe nicht von einem Eisengehalte herrühre.

1) Die Kieselerde wurde zu diesem Versuche durch Glühen von Huper mit kohlensaurem Kalinatron, Uebersättigen mit Salzsäure u. s. w. bereitet, dann zum Ueberfluſs noch einmal mit Kalinatron geglüht und mit Salzsäure abgeschieden. Das Eisen in der zugesetzten Holzkohle wird wohl kaum in Anschlag zu bringen seyn.

2) A. a. O. S. 200 Anm.

Digitized by Google

Nachschrift.

Bereits war vorstehender Aufsatz niedergeschrieben, als mir eine Abhandlung von C. P. Prückner [1]) über künstliche Bereitung von Ultramarin in die Hände fiel.

Der als Techniker rühmlichst bekannte Verfasser theilt darin eine sehr klare, und wie es scheint aus in grofsem Maafsstabe angestellten Versuchen hervorgegangene Darstellungsmethode mit, die sich der Gmelin'schen nähert. Zeit und Umstände erlauben mir nicht für den Augenblick dieselbe zu prüfen, um eine Vergleichung mit der meinigen anzustellen. Auf jeden Fall geht daraus hervor, dafs man auf verschiedenen Wegen zum Ziele gelangen kann.

In einem Punkte weicht die Ansicht Prückner's von der oben ausgesprochenen wesentlich ab, nämlich in Bezug auf die Erfordernifs der Mischung Eisen zuzusetzen, welches er für wesentlich zu halten scheint. Sein Verfahren ist in Kurzem folgendes:

Man bereitet durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohlenpulver entweder in einem Tiegel oder in einer Art von Muffel Schwefelnatrium. Dieses wird mit Wasser ausgezogen, bis zur Sättigung Schwefel eingetragen, die durch Abdampfen concentrirte Lösung mit $\frac{1}{2}$ Proc. der Schwefelnatriumlauge (bei 1,2 spec. Gewicht abgewogen), Eisenvitriol und 25 Proc. möglichst reinem, gut präparirten Thon vermischt, zur Trockne verdampft, und die gepülverte Masse in einem Muffelofen ungefähr eine Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten wird sie mit Wasser ausgelaugt, getrocknet, zerrieben und noch einmal dem Glühen in der Muffel unterworfen, wodurch sie die gewünschte Farbe erhält; zuletzt wird das Präparat auf einer Reibmühle fein gemacht.

1) Journ. für pract. Chem. Bd. 33, S. 257.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Cohäsion der Flüssigkeiten und deren Adhärenz an starren Körpern;*

von F. Donny,

Préparateur de chimie an der Universität zu Gent.

[Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Denkschriften der Brüsseler Academie; *Mémoires couronnés et des savants étrangers, T. XVII.*]

Bei Anfertigung der von mir erfundenen Luftpumpe, welche auf der Gewerbe-Ausstellung von 1841 zu sehen war, wollte ich die ungemein schwachen Spannungen anschaulich machen, welche die Luft des Recipienten noch behält, wenn die Verdünnung so weit getrieben ist, dafs das gewöhnliche Quecksilbermanometer ein vollkommenes Vacuum anzeigt. Ich glaubte meinen Zweck zu erreichen, wenn ich mich eines Schwefelsäure-Manometers bediente, wie man es schon bei anderen vervollkommten Luftpumpen angewandt hat. Hr. Braga, Optikus zu Gent, verfertigte mir eins, welches meinen Absichten sehr zu genügen schien.

Anfangs erhielt ich nur sehr unvollkommene Resultate, weil sich in dem verschlossenen Schenkel des Instruments Luftblasen entwickelten, die, daselbst einen Druck ausübend, natürlich jede manometrische Anzeige verfälschen mufsten. Um diese Fehlerquelle zu entfernen, mufste der Säure aller etwaige Luftgehalt entzogen werden. Es gelang sie davon zu befreien; allein von nun an gab das Schwefelsäure-Manometer keine Anzeige mehr, selbst nicht in dem ziemlich vollkommenen Vacuum, welches ich mittelst meiner Maschine darstellte. Mit anderen Worten: die Flüssigkeit erfüllte den verschlossenen Schenkel eben so vollständig, wie wenn kein Vacuum hergestellt worden; auch dann noch, wenn die Maschine stark erschüttert wurde [1]).

1) Es verdient wohl in Erinnerung gebracht zu werden, dafs diese Erscheinung in der Hauptsache nicht neu ist, vielmehr schon von Huyghens beobachtet ward, und nicht allein bei Barometern, wie man wohl angegeben findet, sondern auch, und zwar früher, bereits i. J. 1661, bei

Digitized by Google

Fig. 11 Taf. II stellt das Manometer in diesem Zustand dar, aber innerhalb eines Mediums, dessen Spannung noch einer Säule von 5 Millimet. Quecksilber oder 37 Millimet. Schwefelsäure das Gleichgewicht hielt. Das Gewicht der flüssigen Säule *AP* im verschlossenen Schenkel fand sich aufgewogen durch das der Säule *BP* im offenen Schenkel. Die Säule *AN*, von 37 Millim. Höhe, ward gehalten durch die Spannung des umgebenden Mittels. Allein, welche Ursache konnte die Säule *NH* von etwa 133 Millim. Höhe über ihrem Normalniveau *NN* [1]) schwebend erhalten?

Ich sah keinen anderen Weg zur Erklärung des Phänomens, als es der Adhärenz der Schwefelsäure zur Röhre und der gegenseitigen Cohäsion ihrer Theilchen zuzuschreiben. Allein ich nahm einigen Anstofs an dieser Erklärung wegen ihres Widerspruchs mit den hergebrachten Ideen, nach welchen die erwähnte Anziehung bei weitem nicht so hervorstechende Wirkungen erzeugen kann.

Um meine Ansicht festzustellen, bedurfte es einer näheren Untersuchung des Gegenstandes. Einige Versuche, die ich machte, gaben mir die Ueberzeugung, dafs wir über diesen Theil der Physik bisher nur wenig richtige Ideen gehabt, und dafs die Kräfte der Cohäsion und Adhärenz weit beträchtlicher sind, als Mehre es geglaubt haben.

Man ist ziemlich allgemein der Ansicht, dafs die Cohäsion der Flüssigkeiten nur eine fast bedeutungslose Kraft sey; und diefs rührt daher, dafs man glaubt, sie durch die schwache Kraft messen zu können, die man anwenden mufs, um eine Scheibe von der Oberfläche einer sie vollständig benässenden Flüssigkeit abzureifsen.

Soll aber diese Ansicht als richtig angenommen werden, müfste das Abreifsen der durch das Steigen der Scheibe gehobenen Flüssigkeitssäule in allen Punkten ihres Querschnitts gleichzeitig geschehen, d. h. auf ähnliche Weise

Röhren voll Wasser oder Weingeist, die unter die Luftpumpe gebracht worden waren. (S. Chr. Hugenii, *Opera varia*, *p.* 769.) *P.*

1) Für die Folge werde ich immer mit *NN* bezeichnen, was ich *Normalniveau* nenne.

Digitized by Google

wie das Abreifsen eines starren Körpers; aber diefs ist keineswegs der Fall. Davon habe ich mich vergewissert durch sorgfältige Beobachtungen, die mir eine Verfolgung des Phänomens in seinen verschiedenen Phasen erlaubten.

Das zu diesen Beobachtungen angewandte Instrument bestand aus einer Scheibe von Spiegelglas, getragen von drei Stellschrauben, mittelst welcher ich sie vollkommen horizontal stellen konnte. Unter der Scheibe befand sich ein Gefäfs mit Wasser, ebenfalls getragen von einer Schraube, mittelst der man es langsam heben und senken konnte. Bei diesem Versuch war es also die Flüssigkeit, die sich senkte, und die Schraube, welche unbewegt blieb, während bei dem gewöhnlich angewandten Verfahren das Umgekehrte geschieht; allein es ist klar, dafs es, wenn es sich nur um die Abänderungen der flüssigen Säule handelt, gleichgültig ist, ob sich die Flüssigkeit von der Scheibe, oder die Scheibe von der Flüssigkeit entfernt.

Mittelst des eben beschriebenen Verfahrens war es mir leicht den Versuch jeden Augenblick anzuhalten, um den Gang desselben mit Mufse zu betrachten. Solchergestalt habe ich Folgendes beobachtet:

Zunächst zieht sich die an der Scheibe hängende Säule zusammen, in dem Maafse wie ihre Höhe zunimmt; so lange aber diese Höhe eine gewisse Gränze nicht erreicht, nimmt der obere Theil der Säule die Gesammtheit der Unterseite der Scheibe ein (Fig. 12 Taf. II).

Im Moment, wo man die eben erwähnte Gränze überschreitet, beginnt die flüssige Säule sich in ihrer Gesammtheit zusammenzuziehen, so dafs der obere Theil nur noch ein Stück von der Fläche der Scheibe einnimmt (Fig. 13 Taf. II). Dieses Stück verringert sich, zugleich mit dem Rest der Säule, immer mehr, nach Maafsgabe wie diese an Höhe wächst. Operirt man sehr langsam, so kann man dieses Stück auf eine sehr kleine Gröfse reduciren (Fig. 14 Taf. II).

Endlich tritt ein Moment ein, wo der dünnste Theil der Säule sich freiwillig zusammenzieht (ohne dafs man das

Digitized by Google

Niveau der Flüssigkeit mehr senkt), bis er, auf einen sehr kleinen Durchmesser reducirt, sich zertheilt, und somit ein Abreifsen der Säule herbeiführt, von der ein Theil wieder zur Scheibe aufsteigt, während der andere zum Niveau der Masse herabsinkt.

Hieraus sieht man, dafs die Art des Abreifsens einer flüssigen Säule keine Aehnlichkeit hat mit der, nach welcher das Zerreifsen eines starren Cylinders geschieht. Die zum Zerreifsen einer flüssigen Säule erforderliche Kraft mifst also keineswegs die, welche zwei an einander liegende Querschnitte dieser Säule zusammenhält. Der bekannte Versuch, bei dem man an eine der Schaalen einer Waage eine Scheibe hängt und diese mit der Oberfläche einer Flüssigkeit in Berührung bringt, während man in die andere Schaale Gewichte legt, bis die Scheibe abreifst, kann also, offenbar nicht zur Bestimmung der Cohäsion von Flüssigkeiten dienen.

Laplace, welcher sich speciell mit dem Scheiben-Versuch beschäftigt hat, scheint ihn nicht unter dem Gesichtspunkt der Cohäsion aufgefafst zu haben. Er gelangt zur Bestimmung des Gewichts, welches die Scheibe abreifsen mufs, durch Betrachtungen, die sich allein auf die Thatsachen der Capillarität beziehen, und er beschäftigt sich durchaus nicht mit der Art, wie die Trennung der Flüssigkeit vor sich geht.

In dieser Abhandlung werde ich mich darauf beschränken die hauptsächlichsten der bisher von mir beobachteten Thatsachen raisonnirend aufzuzählen. Ich hatte die Absicht meine Untersuchungen weiter zu treiben, und mich in eine ausgedehntere Arbeit über die Cohäsion und Adhärenz einzulassen; allein ich mufs, wenigstens für jetzt, darauf verzichten, weil andere Beschäftigungen mich in Anspruch nehmen. Ich hoffe indefs diese Arbeit späterhin vornehmen zu können, und werde in diesem Fall mich beeilen, die Resultate derselben der Academie mitzutheilen. Sollte unterdefs irgend ein Anderer, geleitet durch meine ersten Versuche, dieselbe unternehmen, so würde mir die Genugthuung bleiben, ihm neue Data über diesen interessanten Punkt der Wissenschaft geliefert zu haben.

Digitized by Google

Ich schreite nun zur Beschreibung meiner Versuche, in der Ordnung, in welcher ich sie angestellt habe.

Erster Versuch.

Cohäsion der Schwefelsäure. — Dieser Versuch wurde mit concentrirter Schwefelsäure angestellt.

Er hat mir gezeigt, dafs die Cohäsion der Molecüle dieser Säure und die Adhärenz derselben zum Glase so bedeutende Kräfte sind, dafs sie von der Säure eine Säule von 1,25 Meter Höhe tragen können; und alles läfst mich glauben, dafs ich noch lange nicht die letzte Gränze der Molecular-Attraction dieser Flüssigkeit erreicht habe.

Das Instrument, welches ich für diesen ersten Versuch verfertigt habe, ist nichts anderes als ein grofses U-förmiges Manometer, an dem jeder Schenkel 1^{m},30 Länge hat. Der verschlossene Schenkel hält ein Centimeter im Durchmesser, der offene ein halbes. Die Röhre war so gebogen, dafs man sie ganz in einen Glascylinder stecken konnte, der solche Einrichtung hatte, dafs man ihn nach Art eines Recipienten an eine Luftpumpe ansetzen konnte. Der verschlossene Schenkel war ganz gefüllt mit Schwefelsäure, die ich nach einem weiterhin angezeigten Verfahren von Luft befreite. In dem offenen Schenkel hatte diese Säure nur eine Höhe von 45 Millimet., so dafs der Höhenunterschied beider Säulen 1^{m},255 betrug.

In diesem Zustand wurde das Instrument mit dem Cylinder an meine Luftpumpe gebracht, mittelst welcher ich nun ein ziemlich vollständiges Vacuum herstellte. Auf diese Weise überstieg der Druck der verdünnten Luft auf die Säure im offenen Schenkel sicher nicht den einer Säuresäule von fünf Millimeter; defsungeachtet rifs die Flüssigkeit nicht ab, sondern erfüllte fortwährend den ganzen Raum des verschlossenen Schenkels, selbst dann als man der Luftpumpe ziemlich starke Stöfse ertheilte.

Es ist mir nicht unbekannt, dafs analoge Thatsachen schon beobachtet worden sind. Den Barometerfabrikanten ist es wohl bekannt, dafs wenn sie ein Barometer ausge-

Digitized by Google

kocht haben, und dasselbe langsam, ohne Erschütterung umkehren, zuweilen das Quecksilber ganz haften bleibt, und nicht eher auf sein dem Luftdruck entsprechendes Niveau herabsinkt, als bis man das Barometer erschüttert; aber Niemand hat noch gesucht zu der Ursache des Phänomens zurückzugehen und die Folgerungen daraus abzuleiten. Nur in der Arbeit von Laplace über die Capillar-Action finde ich eine Stelle, woraus hervorzugehen scheint, dafs der Verfasser wenigstens eine Beziehung zwischen diesem Hängenbleiben und der Cohäsion des Quecksilbers geahnet hat. Diese Stelle ist folgende:

»Von diesem Principe ausgehend bestimme ich die Wirkung, die eine flüssige Masse, begränzt von einem Stück einer concaven oder convexen Kugelfläche, von dieser Fläche aus gegen den Mittelpunkt hin auf eine innere, in einem unendlich dünnen Kanal enthaltene Flüssigkeitssäule ausübt .... ihr analytischer Ausdruck besteht aus zwei Gliedern: das erstere, weit gröfser als das zweite, drückt die Wirkung der durch eine ebene Fläche begränzten Masse aus; und ich glaube, dafs von diesem Gliede abhängen *das Haften des Quecksilbers in einem Barometerrohr von zwei oder drei Mal gröfserer Höhe als der dem Luftdruck entsprechenden*, das Brechungsvermögen der durchsichtigen Kugel, die Cohäsion und im Allgemeinen die chemischen Affinitäten . . [1]).«

Nehmen wir unseren Versuch wieder vor. Wenn die Säure des Manometers noch eine wahrnehmbare Menge Luft enthält, ist der Vorgang ein ganz anderer. Das Daseyn der Luft äufsert sich auf die sogleich zu erläuternde Weise, und nach einer mehr oder weniger kurzen Zeit, je nachdem ihre Menge mehr oder weniger beträchtlich ist.

Enthält die Säure viel Gas, so bildet sich in derselben, sobald man die Luft im Recipienten zu verdünnen anfängt, eine grofse Anzahl kleiner Blasen, die in dem verschlossenen Schenkel des Instruments bis nach oben steigt; und die Flüssigkeitssäule beginnt zu sinken, ehe die Verdünung

1) *Mécanique céleste, supplément au X. Livre, p.* 3.

Digitized by Google

so weit getrieben ist, dafs die Spannung der Luft im Recipienten nicht mehr das Gewicht dieser Säule aufwiegen kann.

Enthält die Säure eine geringere Menge Luft, so macht dieselbe sich erst später sichtbar. Sie äufsert sich durch das Erscheinen einer Blase, welche das Abreifsen der flüssigen Säule veranlafst, ein Abreifsen, welches ich sogleich erklären werde. Alle unter dem Punkt des Abreifsens befindliche Säure fällt darauf mit grofser Schnelligkeit; darauf sinkt die über diesem Punkt vorhandene Flüssigkeit, aber weniger rasch. Bei diesen Herabsinken behält sie nicht die Form einer Säule, sondern fliefst längs der Wandung des Rohrs herab, dabei mit den nächsten Theilchen am Rifspunkt anfangend, so dafs der oben im Instrument befindliche Theil der Flüssigkeit der letzte im Herabsinken ist.

Will man das Manometer befreien von der Luft, die das oben beschriebene Phänomen erzeugt hat, so mufs man die Luft, welche sich im Moment des Herabsinkens der Flüssigkeit oben in der geschlossenen Röhre vereinigt hat, austreiben. Um dahin zu gelangen, setzt man den Recipienten wiederum in Gemeinschaft mit der äufseren Luft, deren Druck die flüssige Säule sogleich in dem geschlossenen Schenkel bis oben treibt, wo die Luft, die Ursache des Abreifsens, sich in Gestalt einer kleinen Blase zeigt. Man nimmt hierauf das Manometer in die Hand, und bringt durch vorsichtiges Umkehren desselben diese Blase heraus. Nun wiederholt man die Operation so oft als es nöthig ist, um die Säure hinlänglich von Luft zu reinigen.

In dem Maafse als die Reinigung vorschreitet, läfst das Erscheinen der Blasen immer länger auf sich warten, und endlich hört es ganz auf. Von da an bleibt die Säule bis in's Unbestimmte haften.

Diese Operation erfordert eine acht- bis zehntägige Sorgfalt und eine gute Luftpumpe, die ein sehr starkes Vacuum sowohl hervorbringen, als auch ganze Tage lang unterhalten kann. Meine Pumpe, die S. 562 erwähnte, erfüllt diese Bedingungen vollkommen.

Wie

Digitized by Google

Wie das Daseyn einer Luftblase das Abreifsen der flüssigen Säule bedingen könne, läfst sich folgendermafsen erklären:

Sey T (Fig. 16 Taf. II) ein Stück der in das Vacuum gebrachten Monometerröhre, vergröfsert dargestellt. — A die darin enthaltene Schwefelsäure. — NN das Normalniveau (S. 563). — B eine Luftblase, in einigem Abstande über diesem Normalniveau befindlich. — $A'A'$ die unter dieser Blase vorhandene Flüssigkeitssäule.

Die Säule $A'A'$ ist oben mit nichts in Berührung, was sie halten könnte, sey es durch Adhäsion oder Cohärenz. Um der Wirkung der Erde zu gehorchen, hat sie nur zwei Widerstände zu überwinden.

Der erste dieser Widerstände entspringt aus der Reibung der Säule $A'A'$ an der umgebenden Flüssigkeit; dieser kann, seiner Natur nach, die Säule nicht hindern am Herabsinken, sondern nur deren Fall verlangsamen.

Der zweite dieser Widerstände entsteht aus einer Capillarwirkung wegen der concaven Form des oberen Endes der besagten Säule. Man begreift nämlich, dafs nichts verhindert, um $A'A'$ mit einer flüssigen Säule in einem Haarröhrchen zu vergleichen; und man sieht dann, dafs der Einfluſs dieser Capillarität an Stärke abnehmen mufs in dem Maafse als die Säule $A'A'$ ihren Durchmesser vergröfsert. Bei einem gewissen Werthe dieses Durchmessers ist der in Rede stehende Einfluſs so schwach, dafs man ganz von ihm absehen kann; im letzteren Falle mufs also die Säule $A'A'$ herabsinken, und eine Trennung der im Manometerrohr enthaltenen Flüssigkeit herbeiführen.

Wenn die Blase sehr klein ist, ist der capillare Einfluſs merklicher; sie hindert die Säule $A'A'$ am Sinken, wenn die Länge dieser die Gränze der Capillarhöhe nicht übersteigt. Wird aber diese Gränze überschritten, so hört die Säule auf gestützt zu werden, sie mufs nothwendig sinken, und dabei, wie im vorhergehenden Fall, eine Trennung der im Rohre enthaltenen Flüssigkeit bewirken.

Hienach begreift man, dafs die Erscheinungen etwas ver-

Digitized by Google

schieden seyn müssen, je nach dem Punkt, wo die Blase zuerst zum Vorschein kommt. Liegt dieser Punkt oberhalb der erwähnten Gränze, so muſs die Trennung der Flüssigkeit sogleich geschehen; liegt er dagegen unterhalb dieser Gränze, so kann die Trennung nicht eher erfolgen, als bis die Blase beim Aufsteigen in der Flüssigkeit die erwähnte Gränze überschritten hat. Gerade dieses habe ich auch immer beobachtet.

Zweiter Versuch.

Cohäsion des Wassers. — Destillirtes Wasser machte den Gegenstand meines zweiten Versuchs aus. Ich nahm zwei gleiche Glasröhren, jede ein Meter lang, schmolz sie an einem Ende vor der Lampe zu und füllte sie zur Hälfte mit Wasser.

Hierauf verschloſs ich eine der Röhren auch am anderen Ende vor der Lampe, ohne sonst etwas mit ihr vorzunehmen, so daſs der nicht mit Wasser gefüllte Theil des Instruments Luft enthielt.

Endlich wurde auch die zweite Röhre, nachdem ich sie von Luft befreit hatte, zugeschmolzen, so daſs sie einen wahren Wasserhammer darstellte. Auch gab sie bei rascher Umkehrung durch das Verschieben der Flüssigkeit ein sehr entschiedenes Geräusch.

Nach dieser Zurichtung faſste ich mit einer Hand die erstere Röhre (die lufthaltige), hielt sie senkrecht und schlug mit dem Ballen der anderen Hand sanft an den oberen Theil derselben. Bei jedem Stoſs trennte sich die Masse, und wenn sie ihre compacte Form wieder annahm, lieſs sie ein sehr starkes und sehr hohes Geräusch vernehmen. Es war das Geräusch des Wasserhammers, und folglich hatte die Trennung der Flüssigkeit die Bildung eines leeren Raums veranlaſst.

Dieselbe Operation wurde mit der zweiten Röhre (der luftleeren) vorgenommen, aber selbst die stärksten Stöſse, welche ich ihr ertheilte, bewirkten keine Trennung der Flüssigkeit.

Digitized by Google

Diese Resultate erregten folgende Betrachtungen in mir. Im ersten Fall war das Wasser einem Druck gleich dem der Atmosphäre unterworfen; allein der Effect der Cohäsion war durch die in dem Wasser gelöste Luft geschwächt.

Im zweiten Fall trug das Wasser nur einen unbedeutenden Druck, aber es wirkte keine Luft gegen die Effecte der Cohäsion.

Im ersteren Fall waren Stöfse an die Röhre hinreichend, um die Wassersäule zu trennen. Sie hatten gleichsam nur den blofsen Druck der Atmosphäre zu überwinden. Im zweiten Falle erfolgte auf die Stöfse an die Röhre keine Trennung der Flüssigkeit. Sie hatten gleichsam nur die blofse Cohäsion der Wassertheilchen zu überwältigen.

Die aus den Stöfsen entspringende Kraft erwiefs sich also einerseits gröfser als der Druck der Atmosphäre, und andererseits kleiner als der von der Cohäsion geleistete Widerstand.

Es scheint erlaubt, daraus zu schliefsen, dafs die von der Cohäsion bewirkten Attractionseffecte gröfser sind als die Effecte des Drucks einer Atmosphäre, oder anders gesagt, dafs die Cohäsion eine Wassersäule von mehr als zehn Meter Höhe zu tragen im Stande wäre.

Sieden. — Die Resultate der obigen Versuche brachten mich auf den Gedanken, ob nicht die Abwesenheit der Luft in Flüssigkeiten, und folglich eine freier wirkende Cohäsion dieser, einigen Einfluſs auf den Siedpunkt derselben haben könnte. Es war natürlich zu glauben, dafs dieselbe Molecular-Attraction, welche einer Trennung der Flüssigkeit widerstrebt, wenn eine mechanische Kraft diese Trennung bewirken will, sich auch noch dieser Trennung widersetzt, wenn die mechanische Kraft durch die Abstofsungskraft der Wärme ersetzt wird.

Um mich zu überzeugen, ob dem wirklich so sey, habe ich Versuche mit Wasser gemacht, und bin dadurch zu folgenden Resultaten gelangt.

Es herrscht eine beträchtliche Verschiedenheit in dem Gange des Siedens von Wasser, welches Luft oder ein an-

Digitized by Google

deres Gas enthält, und das von Wasser, welches von luftförmigen Substanzen gereinigt ist.

Enthält das Wasser Luft, so scheint mir, dafs die Cohäsion seiner Molecüle nur einen höchst geringen Einflufs auf den Gang des Phänomens ausübt, und ich glaube, dafs in diesem Falle die Kräfte der Cohäsion und Adhärenz nicht merkbarer sind als beim Versuch mit dem Manometer, welches noch lufthaltige Schwefelsäure enthält. Denn unter den gewöhnlichen Umständen treten die Flüssigkeiten fast bei derselben Temperatur in's Sieden, welche ihre Dämpfe verlangen, um dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten. Daraus kann man schliefsen, dafs der atmosphärische Druck nahezu die einzige Kraft ist, welche sie bei ihrem Uebergang aus dem flüssigen in den gasigen Zustand zu überwinden haben.

Wenn man dagegen ein möglichst von Luft befreites Wasser erhitzt (es ist mir nie geglückt es vollständig davon zu befreien), so erleidet das Sieden eine auffallende Einwirkung durch die Cohäsion und Adhärenz. Wirklich ist es mir geglückt, *Wasser bis etwa* 135° *C. zu erhitzen, ohne dafs sich die geringste Spur von Sieden zeigte;* und zwar, wie wir sogleich sehen werden, unter solchen Umständen, dafs das Wasser keinem Druck unterworfen war.

Wenn eine von Luft befreite und sonach über ihren Siedpunkt erhitzte Flüssigkeit endlich dazu kommt sich zu zertheilen, so ist die Dampfbildung dermafsen bedeutend und dermafsen plötzlich, dafs sie sehr einer Explosion gleicht. Ich habe diefs durch folgende zwei Versuche nachgewiesen.

Dritter Versuch.

Ich construirte mir vor der Lampe das Fig. 17 Taf. II abgebildete Instrument. *EFCKMB* ist ein Glasrohr von etwa 8 Millim. Durchmesser, gekrümmt bei *F*, *C* und *K* unter Winkeln von etwa 100°. Das Ende bei *E* ist vor der Lampe zugeschmolzen; das andere, gleichfalls verschlossen, endigt in zwei Kugeln *BB*. Das Rohr ist mit Wasser gefüllt, bis zum Punkte *M*, der die untere Kugel berührt.

Digitized by Google

Das ganze Instrument ist durch Sieden von Luft befreit, d. h. durch einen ähnlichen Proceſs, wie man ihn zur Anfertigung der Wasserhämmer anzuwenden pflegt [1]). Aus

1) Da ich bei diesem Versuch, wie bei den folgenden, Wasserhämmer nöthig hatte, die möglichst luftfrei waren, so construirte ich sie durch ein Verfahren, welches mir neu scheint. Es ist nachstehendes. Nachdem ich einer Glasröhre die Gestalt eines Wasserhammers, Fig. 18 Taf. II, gegeben habe, erhitze ich ihr oberes Ende *S* stark und ziehe es rasch aus, so daſs ich ein Haarröhrchen *SE* von fast der Länge eines Meters bilde. Hierauf stelle ich neben mir auf eine Weingeistlampe *L* eine Schaale *C* mit siedendem destillirten Wasser, welches ich im Sieden erhalte, damit es keine Luft wieder aufnehme. Nach diesen Vorkehrungen tauche ich das Ende *E* des Haarröhrchens in das siedende Wasser, erhitze die Kugel *B*, wodurch ein Theil der im Instrument enthaltenen Luft ausgetrieben wird, und lasse sie darauf erkalten, wodurch ein Theil des siedenden Wassers in diese Kugel *B* steigt. Durch abwechselndes Erhitzen und Erkalten fülle ich solchergestalt das ganze Instrument mit Wasser. Hierauf nehme ich die Lampe fort und ersetze das Wasser durch eine Schaale mit Quecksilber; dann verfahre ich wie gewöhnlich bei der Austreibung von Luft, indem ich bald die Kugel *B*, bald das Ende *X* des Instruments erhitze. Das Quecksilber gestattet anfangs der Luft und später einem Theil des Dampfs den Ausgang, widersetzt sich aber dem Eintritt der Luft, welche, ohne diese Vorsicht, durch den äuſseren Druck zuweilen in den Apparat getrieben werden würde. Man begreift, daſs ich bei diesen Einrichtungen die Reinigung sehr weit treiben kann. Sobald sie mir genügend scheint, und überdieſs in dem Instrument nur die beabsichtigte Menge Wasser geblieben ist, lasse ich es bis zu dem Grad erkalten, daſs das Quecksilber etwa 4 bis 5 Decimeter hoch in dem Haarröhrchen aufsteigt. Endlich erhitze ich das Ende *S* des Wasserhammers bis zum Rothglühen, wodurch es, unterstützt vom Druck der äuſseren Luft, sehr rasch zuschmilzt und vom Haarröhrchen abgetrennt wird.

Nach diesen verschiedenen Operationen enthält das Wasser im Instrument noch eine mehr oder weniger wahrnehmbare Menge Luft, von der man es befreien muſs. Zu dem Ende hält man das Instrument aufrecht und ertheilt ihm Stöſse. Von dem ersten Augenblicke dieses Verfahrens bemerkt man Luftblasen, die in der Flüssigkeit aufsteigen und an deren Oberfläche platzen. Man kann diese Operation nicht eher als beendet ansehen, als bis die Blasen nicht mehr erscheinen, und das Geräusch des Wasserhammers, welches sich anfangs bei jedem Stoſse hören lieſs, nicht mehr vernommen wird. (Siehe Versuch II S. 569.)

Es kommt darauf an, daſs die zur Construction dieses Instruments angewandten Glasröhren im Inneren sehr rein seyen, damit das Wasser

Digitized by Google

dieser Construction folgt, dafs wenn man das Instrument in die abgebildete Lage bringt, das Wasser in dem Stück *CK*, wegen der herabgehenden Richtung desselben, sich nicht durch Ströme erhitzen kann, wenn man den Theil *EFC* erhitzt. Man kann also die Temperatur des in diesem Theile enthaltenen Wassers bedeutend steigern, ohne dafs der in den Kugeln *BB* eingeschlossene Dampf aufhört, die Temperatur der äufseren Luft, und somit auch eine äufserst schwache Spannung zu behalten. Diese Spannung ist überdiefs mehr als aufgewogen durch den Druck, welchen die Säule *CK* in entgegengesetztem Sinne ausübt.

Vier Lösungen von Chlorcalcium, die ich von verschiedenen Concentrationen bereitet hatte, kamen respective bei 113, 121, 128 und 132° C. in's Sieden.

Nachdem der obige Apparat in die abgebildete Lage gebracht worden, tauchte ich das Ende *EFC* successiv in jede der vier siedenden Lösungen.

Es blieb drei Minuten lang in jedem der drei Bäder und dennoch zeigte sich nicht die geringste Spur von Sieden, obwohl diese Zeit mehr als hinreichend war, um die in dem Theil *EF* enthaltene Ftüssigkeit auf die Temperatur des Bades zu bringen, wie man beim vierten Versuche sehen wird.

Die Temperatur des vierten Bades, welche im Moment der Eintauchung des Instruments 132° C. war, stieg allmälig während der Dauer der Operation, weil die Flüssigkeit, wegen ihrer geringen Menge, sich durch Verdampfung rasch concentrirte. Nach 2,5 Minuten zeigte das Thermometer schon 138°. Als das Bad diese Temperatur erreicht hatte,

sie vollständig benässen und mit ihnen eine vollkommene Adhärenz eingehen könne. Da die im Handel vorkommenden Glasröhren diese Bedingung selten erfüllen, so thut man gut sie vorher sorgfältig zu reinigen. Es gelingt, wenn man darin Schwefelsäure erhitzt und sie dann vollständig mit Wasser ausspült. Es ist auch gut, diese Operation vorzunehmen, nachdem man der Röhre die verlangte Gestalt gegeben hat.

Ich glaube dieser Notiz hinzufügen zu müssen, dafs es mir schwieriger geschienen hat, geeignete Wasserhämmer für meine Versuche zu erhalten, wenn der Durchmesser derselben grofs, als wenn er klein war.

Digitized by Google

verwandelte sich das im Theile *EFC* enthaltene Wasser augenblicklich in Dampf, und dieser trieb den Rest der Flüssigkeit mit ungemeiner Gewalt bis in die Kugeln.

Da die Temperatur des Bades so rasch gestiegen war, so hielt es schwer anzugeben, welche Temperatur das Wasser im Moment seiner Verdampfung besafs; allein ich glaube, dafs wenn man sie auf 135° anschlägt, d. h. auf das Mittel der beiden äufsersten Temperaturen des Bades, man eher unter als über der Wirklichkeit bleiben wird.

Dieser Versuch scheint mir sehr merkwürdig; er zeigt, dafs die Kräfte der Cohäsion und Adhärenz eine wichtige Rolle beim Sieden der Flüssigkeiten spielen können.

Er wirft auch einiges Licht auf den Werth der Cohäsion dieser Körper. Man weifs nämlich, dafs, unter gewöhnlichen Umständen, die Theilchen eines bis 113, 121, 128 oder 135° erhitzten Wassers nicht im flüssigen Zustand verbleiben, selbst nicht unter einem Drucke von respective 1,5, 2,0, 2,5 und 3 Atmosphären, während im vorliegenden Fall die Theilchen des erhitzten Wassers den flüssigen Zustand behielten, ungeachtet sie zur Dampfbildung nur die blofse Molecular-Attraction zu überwinden hatten.

Da demnach die Cohäsionskraft für sich allein genügt, das Sieden des Wassers selbst bei 135° zu verhindern, so darf man daraus wohl folgern, dafs sie gröfser ist als der Druck von drei Atmosphären, und dafs sie eine Wassersäule von 30 Meter Höhe zu halten vermag.

Vierter Versuch.

Da die eben beschriebenen Thatsachen mit einem neuen Instrumente erhalten wurden, und die daraus gezogenen Folgerungen demnach einige Zweifel hinterlassen konnten, so wollte ich durch einen directen Versuch ermitteln, ob die Gestalt und die Dimensionen des beim vorhergehenden Versuche angewandten Instruments einigen Einfluſs auf den Siedpunkt des darin enthaltenen Wassers ausgeübt hätten.

Digitized by Google

Zu dem Ende construirte ich das Fig. 19 Taf. II abgebildete Instrument.

Ein Blick auf diese Figur wird lehren, dafs der einzige Unterschied zwischen diesem Instrument und dem von Fig. 17 darin besteht, dafs die Lage der Kugeln *BB* ein wenig anders, und eine bei *S* offene Röhre *TS* hinzugefügt ist. Diese 152 Centimeter lange Röhre war zur Aufnahme von Quecksilber bestimmt, dessen senkrechter Druck, hinzugefügt zum Druck der Atmosphäre, ein leichtes Mittel lieferte, die Flüssigkeit in dem Instrument unter einen beabsichtigten Druck zu versetzen.

Ich gofs in den Theil *EFCKM* ein nicht luftfreies Wasser, und in die Röhre *TS* so viel Quecksilber, dafs seine Höhe der halben Säule eines Barometers gleich war; durch welche Einrichtung die Luft in den Kugeln, und folglich das Wasser in dem Theil *EFCKM* dem Druck von anderthalb Atmosphären ausgesetzt ward. Dann tauchte ich das Ende *EFC* in das bis 113° C. erhitzte erste Bad des vorhergehenden Versuchs. Etwa eine halbe Minute hernach trat das in dem Theil *EF* der Röhre enthaltene Wasser in's Sieden und ward rasch durch Dampf ersetzt.

Nachdem ich zu gleicher Zeit die Höhe der Quecksilbersäule so weit vergröfsert hatte, dafs Drucke von 2, 2,5 und 3 Atmosphären hervorgebracht wurden, tauchte ich den Theil *EFC* in Bäder, die wie beim vorigen Versuch respective bis 121, 128 und 135° erhitzt waren; und bei allen diesen Versuchen kam das in dem Theil *EF* enthaltene Wasser nach etwa einer halben Minute zum Sieden.

Diese Verdampfung von nicht luftfreiem Wasser geschieht immer auf eine ruhige Weise, während das luftfreie Wasser, wie beim dritten Versuch, mit Heftigkeit und mit einer Art von Explosion verdampft.

Aufstofsen. — Dieſs bekannte Phänomen, welches sich einstellt, wenn Flüssigkeiten einige Zeit im Sieden erhalten werden, läfst sich am einfachsten durch eine Aufhebung (*rupture*) entweder der Cohäsion der heifsen Flüssigkeit oder deren Adhärenz zum Gefäfs erklären. Ver-

Digitized by Google

möge, des Siedens verlieren die Flüssigkeiten den gröfsten Theil der von ihnen gelösten Luft; in Folge defs beginnt die Molecular-Attraction sich merklich zu äufsern, und sie gestattet der Flüssigkeit sich über ihren Siedpunkt zu erhitzen; diese Steigerung der Temperatur ruft neue Luftblasen zum Vorschein; alsdann trennt sich die Flüssigkeit plötzlich durch Aufstofsen; es erfolgt eine starke Dampfentwicklung und demgemäfs eine Temperatursenkung, welche die Flüssigkeit momentan beruhigt. Bald aber bringen dieselben Ursachen wieder dieselben Wirkungen hervor, und so erzeugt sich das Phänomen fortwährend in wachsender Stärke.

Um diese lästigen Erscheinungen zu verhüten, würde es, glaube ich, hinreichend seyn, durch die Flüssigkeiten, welche diese Bewegungen zeigen, einen sehr zertheilten Strom irgend einer luftförmigen Substanz streichen zu lassen. Ich habe wenigstens durch einen directen Versuch die Gewifsheit erlangt, dafs ein Strom atmosphärischer Luft in gewissen Fällen diese Wirkung hervorbringen kann.

Fünfter Versuch.

Explosionen. — Wenn der beim dritten Versuch angewandte Apparat sorgfältig von Luft befreit wird, ist das Aufstofsen dermafsen heftig, dafs es oft den Apparat zertrümmert. Ich habe dadurch mehre sehr gute Instrumente verloren. Diese Unfälle erinnerten mich an die Explosionen bei Dampfmaschinen. Es schien mir nicht unvernünftig zu glauben, dafs eine plötzliche Unterbrechung der Cohäsion einer starken erhitzten Masse Flüssigkeit wohl unter gewissen Umständen entweder die hauptsächliche oder die mitwirkende Ursache jener erschrecklichen Explosionen seyn könnte.

Die Sache war zu wichtig, um bei einer blofs theoretischen Betrachtung stehen zu bleiben. Ich versuchte daher auf eine genäherte Weise die Explosion eines Dampfkessels nachzuahmen, und das gelang auch bald vollkommen.

Es handelte sich darum, ein Instrument in die Umstände

Digitized by Google

zu versetzen, in welchen sich ein Dampfkessel befindet. Es mufste also Wasser erhitzt werden, in einem verschlossenen Gefäfse von solcher Einrichtung, dafs es sich durch ein Ventil des überflüssigen Dampfes entledigen konnte, wenn ein solcher Ueberfluſs sich bildete. Diefs gelang wie folgt.

Ich richtete eine Glasröhre zu, wie wenn ich daraus, nach dem in der Note zu S. 573 beschriebenen Verfahren (Fig. 18 Taf. II) einen Wasserhammer machen wollte; allein statt sie, nachdem die Reinigung des Wassers so weit wie gewöhnlich getrieben war, am Ende *S* zugeschmolzen, fuhr ich fort den Theil *X* zu erhitzen, und liefs dabei das capillare Ende *E* einige Centimeter in Quecksilber tauchen. Der kleine Widerstand, welchen der Druck des Quecksilbers dem Austritt des Dampfs entgegensetzte, konnte verglichen werden mit dem Sicherheitsventil bei einer Dampfmaschine von niederem Druck. Unter diesen Umständen gab nun die Wirkung der Wärme zu Aufstöfsen Anlafs, die immer heftiger wurden. Jedesmal, wenn einer erfolgte, senkte sich das Quecksilber, welches einen Augenblick vor der Explosion sehr hoch in der Röhre stand, plötzlich, und liefs den Ueberfluſs der gebildeten Dämpfe entweichen; darauf hob es sich nach und nach wieder in dem Haarröhrchen. Nach einiger Zeit entstand eine noch stärkere Explosion als die früheren; die Kugel *B* zerplatzte und die Ausdehnung der Dämpfe schleuderte die Glasscherben weit fort.

Sechster Versuch.

Ich erinnerte mich von einer Explosion gelesen zu haben, die in einem Abdampfkessel, also einem offenen Kessel, stattfand. Obwohl man die Erscheinung durch nicht zur Cohäsion gehörige Ursachen erklärt hat, so glaubte ich doch, dafs die plötzliche Unterbrechung dieser Molecular-Attraction für sich allein im Stande wäre solche Unglücksfälle zu veranlassen. Ich suchte also diese Art von

Digitized by Google

Explosionen nachzuahmen, und der Erfolg entsprach abermals meiner Erwartung.

Ein Wasserhammer (Fig. 20 Taf. II), der durch das in der Note zu S. 573 beschriebene Verfahren so vollständig wie möglich von Luft befreit worden, wurde einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, damit sein leerer Theil sich füllte mit Dampf von gleicher Spannung mit der äufseren Luft. Dann wurde die Röhre in *A* durchschnitten und ihr unterer Theil über der Flamme einer Weingeistlampe rasch erhitzt (Fig. 21 Taf. II). Nach einigen Secunden erfolgte eine heftige Explosion. Das Wasser ward in Masse zur Röhre hinausgeschleudert und verbreitete in der Luft eine Dampfwolke.

Die beiden letzten Versuche scheinen mir einleuchtend zu beweisen, dafs alleinig durch Wirkung der Cohäsion Explosionen entstehen können; aber andererseits scheint mir auch aus der Gesammtheit der in dieser Abhandlung beschriebenen Thatsachen hervorzugehen, dafs man dergleichen Effecte nicht zu befürchten hat, sobald die erhitzte Flüssigkeit eine hinreichende Menge Luft enthält. Es folgt daraus, meines Erachtens, dafs, um solche Explosionen bei Dampfmaschinen zu verhüten, es sehr wahrscheinlich hinreichend seyn würde, entweder mittelst einer kleinen Pumpe oder anderswie einen sehr schwachen Luftstrom unausgesetzt in den unteren Theil der Kessel gelangen zu lassen [1]).

Schon auf S. 578 lehrte ich eine Thatsache kennen, die wohl geeignet ist, diese Muthmafsungen zu unterstützen: ich meine die Anwendung eines Stroms atmosphärischer Luft zur Verhütung des Aufstofsens bei chemischen Operationen. Man begreift indefs, dafs eine positive Meinung über einen so wichtigen Gegenstand nur durch directe, in grofsem Maafsstabe angestellte Versuche, und nicht durch Raisonnements, die auf einige vereinzelte Thatsachen fufsen, gebildet werden kann.

1) Ich halte es auch für wahrscheinlich, dafs stark lufthaltiges Wasser oder Wasserdampf ähnlich wirken würde.

Digitized by Google

Theoretische Ansichten über Verdampfen und Sieden.

Die Gesammtheit der eben beschriebenen Versuche hat mich hinsichtlich des Verdampfens und Siedens der Flüssigkeiten auf Ideen gebracht, die ich für neu halte.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs die Theilchen einer Flüssigkeit mit einer Kraft zusammenhaften, die nichts weniger als schwach ist. Andererseits ist wohl bekannt, dafs alle Flüssigkeiten ein bedeutendes Streben haben den Dampfzustand anzunehmen, ein Streben, das sich besonders äufsert, wenn man sie in's Vacuum bringt.

Diese beiden Thatsachen, die mächtige Cohäsion der Flüssigkeiten und ihr Streben zur Annahme des Gaszustandes, scheinen unvereinbare Eigenschaften zu seyn; die zweite würde einige Zweifel auf das Daseyn der ersteren werfen können, wenn sich nicht dagegen erinnern liefse, dafs starre, also mit bedeutender Cohäsion begabte Körper, wie Kampher, Jod, Eis u. s. w. so gut wie Flüssigkeiten die Eigenschaft besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen.

Diefs gleichzeitige Daseyn einer mächtigen Cohäsion und eines Verdampfungsbestrebens führt, so scheint mir, nothwendig zu dem Satz: *dafs die Oberflächen, welche die flüchtigen Körper begränzen, eine besondere Eigenschaft besitzen, vermöge welcher die Theilchen dieser Flächen ein Streben erlangen, aus dem starren oder flüssigen Zustand in den Gaszustand überzugehen, obwohl die Theilchen im Inneren des Körpers einer starken Molecular-Anziehung unterworfen bleiben.*

Diefs Princip, welches nach allem nichts anderes ist, als der Ausdruck der beobachteten Thatsachen, wird uns das Sieden unter einem neuen Gesichtspunkt auffassen lassen.

Nach der allgemein angenommenen Theorie heifst es zunächst, dafs es für jede Flüssigkeit, die in einem selben Gefäfs, unter einem bestimmten Druck befindlich ist, einen constanten Siedpunkt giebt; zweitens, dafs das Sieden anfängt, sobald die Spannkraft des Dampfs, der sich zu bil-

Digitized by Google

den trachtet, dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck gleich wird.

Nun scheinen mir meine Versuche hinlänglich festgestellt zu haben, dafs der Siedpunkt nur constant ist, sobald die Flüssigkeit eine ziemlich grofse Menge Luft enthält, und, dafs wenn diese Luftmenge sehr klein ist, das Phänomen erst bei weit höheren Temperaturen wie gewöhnlich entsteht.

Es ist daher unrichtig, als allgemeine Thatsache hinzustellen, dafs eine und dieselbe Flüssigkeit unter gegebenem Druck immer bei derselben Temperatur in's Sieden gerathe. Es ist auch unrichtig zu sagen, dafs das Sieden nothwendig anfange, sobald die Dampfspannung, welche der Temperatur der Flüssigkeit entspricht, dem äufseren Drucke gleich wird. Denn wir haben gesehen, dafs man bei Abwesenheit allen Drucks, eine Flüssigkeit auf eine sehr hohe Temperatur bringen kann, ehe sie in's Sieden geräth, sobald nur die Flüssigkeit eine höchst geringe Menge Luft enthält.

Ueberdiefs habe ich beobachtet, dafs bei dem Phänomen des Siedens die Dampfbildung nicht in allen Punkten der Masse vor sich geht, und das müfste der Fall seyn, wie mir scheint, wenn die Erklärung, welche man vom Sieden giebt, richtig wäre. Die Verdampfungsbewegung geht aus von einigen Punkten desjenigen Theils der Innenfläche des Gefäfses, welcher der Wärmequelle nahe ist; und von diesen Punkten steigen Dampfbläschen (*bouillons de vapeur*) auf, die sich stürmisch zur Oberfläche der Flüssigkeit begeben.

Das Vorhergehende führt uns zu der merkwürdigen Folgerung, dafs die Fähigkeit zum gewöhnlichen Sieden in Wahrheit nicht als eine den Flüssigkeiten inwohnende Eigenschaft betrachtet werden kann, weil diese dieselbe nur zeigen, wenn sie eine gasige Substanz gelöst enthalten, also nicht rein sind.

In dem Maafse als man eine Flüssigkeit von den darin enthaltenen Gasen befreit, wird das Sieden, wie wir ge-

Digitized by Google

sehen, immer schwieriger; es tritt bei immer höherer Temperatur ein; und es läfst sich nicht voraussagen, was geschehen würde, wenn man die Flüssigkeit in den Zustand vollkommener Reinheit versetzen könnte.

Es handelt sich nun darum zu erklären, wie die Gegenwart eines luftförmigen Körpers zu dem Phänomen des gewöhnlichen Siedens Anlafs geben könne. Diese Erklärung wird leicht, wenn man folgende drei Thatsachen in Betracht zieht.

Erste Thatsache. — Ein Theil der in einer Flüssigkeit enthaltenen Luft scheidet sich in Gestalt von Blasen aus, so wie man die Temperatur dieser Flüssigkeit erhöht. Dasselbe geschieht, wenn man den auf der Flüssigkeit lastenden Druck verringert.

Das erstere dieser Phänomene tritt bekanntlich ein, so wie die lufthaltige Flüssigkeit erwärmt wird. Es dauert fort, selbst wenn in Folge eines langen Siedens die Cohäsion der Flüssigkeit sich schon in merkbarer Weise äufsert. In der That habe ich bei Anfertigung einer sehr grofsen Zahl von Wasserhämmern beständig beobachtet, dafs sich bei jedem Dampfpuff und selbst bei jedem Aufstofs eine kleine Luftblase aus der Flüssigkeit entwickelte, die, nach Verschwinden des Dampfs durch Condensation an den weniger heifsen Stellen der Röhre, sichtbar wurde.

Das zweite Phänomen ist gleichfalls allen bekannt, die eine lufthaltige Flüssigkeit unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht haben. Es findet sich übrigens wohl bestätigt durch die Versuche über die Cohäsion der Schwefelsäure, die zu Anfange dieser Abhandlung beschrieben sind.

Zweite Thatsache. — Das gewöhnliche Sieden geht aus von einigen Punkten, die der Verdampfung als Heerde dienen, wie ich oben gesagt und wie leicht zu erweisen ist.

Dritte Thatsache. — Die Oberflächentheilchen der Flüssigkeiten haben ein sehr bedeutendes Streben zum Verdampfen. Ich habe diese Eigenschaft bereits hervorgehoben, die, glaube ich, von Niemand bestritten werden kann.

Diese drei Thatsachen angenommen, wird das Phäno-

Digitized by Google

men des Siedens leicht begreiflich. Die Temperatursteigerung der Flüssigkeit veranlafst an den heifsesten und folglich der Wärmequelle nächsten Stellen der Masse kleine Luftblasen. Jede dieser Luftblasen bietet den Flüssigkeitstheilchen, welche sie umgeben, eine Oberfläche dar, welche die Verdampfung dieser Theilchen erleichtert; und wenn die Dampfspannung hinlänglich geworden ist, um den Druck, dem die Blasen unterworfen sind, das Gleichgewicht zu halten, so widersetzt sich nichts mehr der Entwicklung dieses Dampfs; derselbe bildet alsdann Ströme, welche die Flüssigkeit durchstreichen und somit das Sieden veranlassen.

Nach Allem diesen glaube ich, dafs man sagen kann, *es sey das Sieden nichts anderes als eine Art von äufserst rascher Verdampfung im Inneren der Flüssigkeit an den Oberflächen, welche eine Gasblase begränzen.*

Den Inhalt dieser Abhandlung fasse ich zusammen wie folgt:

1) Ich zeige, wider die hergebrachten Meinungen, dafs die Cohäsion der Flüssigkeiten und deren Adhärenz an starren Körpern sehr bedeutende Kräfte sind.

2) Ich weise nach, unter welchen Umständen man sich von dieser Eigenschaft der Flüssigkeiten überzeugen kann, und hebe hervor, welche Ursachen die Physiker bisher verhindert haben sie wahrzunehmen. Dieser Ursachen sind zwei, nämlich:

Einerseits die relative Beweglichkeit der Theilchen. Diese Beweglichkeit macht, dafs eine flüssige Säule, auf welchen man einen Zug ausübt, sich trennt, nicht durch ein eigentliches Reifsen, wie man bisher geglaubt zu haben scheint, sondern durch eine Reihe von bedeutenden Verschmälerungen dieser Säule.

Andererseits die Gegenwart eines Gases. Eine kleine Luftmenge in einer Flüssigkeit gelöst, reicht hin, die Cohäsion dieser Flüssigkeit bis fast zur Unmerklichkeit zu schwächen.

3) Der Satz von einer starken Cohäsion der Flüssigkeiten führt mich in Betreff der Wirkung der Wärme auf

Digitized by Google

diese Körper zu merkwürdigen Folgerungen. Ich leite daraus ab:

A. Eine neue Theorie des Siedens, ganz in Einklang mit den Versuchen, durch welche ich nachweise, dafs die Cohäsion das Sieden der luftfreien Flüssigkeiten verhindert oder wenigstens verzögert.

B. Eine Erklärung des Aufstofsens, einer Erscheinung, welche sich zeigt, sobald eine stark erhitzte Flüssigkeit nur noch eine unzulängliche Menge Luft enthält.

C. Endlich eine bisher unbekannte Ursache der Explosionen von Dampfkesseln und Angabe eines Mittels zu deren Verhütung [1]).

IX. *Ein neues Condensationshygrometer; von Hrn. Belli.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XV, p.* 506, wo es aus einem 1831 zu Mailand erschienenen Lehrbuch der Physik entnommen ist.)

I. Eine hohle Eisenröhre, innen cylindrisch und aufsen sechsseitig (Taf. II Fig. 7 und 8) ist auf drei zusammen anstofsenden seiner rechteckigen Flächen vollkommen polirt. Dieses Prisma endigt sich in einem Fufs *C* (Fig. 9 und 10), dessen Aufsenfläche mit vielen und tiefen Furchen besetzt ist, um die Berührung mit der kalten Flüssigkeit zu vermehren, in welche dieser Theil des Apparats eingetaucht wird.

II. Ein kupfernes Gefäfs *EFGH*, Fig. 8, ist auf allen Seiten von zolldicken Korkplatten eingehüllt, und an diese schliefst sich ein zweites Gefäfs *KLMN* von Messing; beide Gefäfse sind somit durch die Zwischenplatten von Kork getrennt,

1) Wir erlauben uns hiebei an die Abhandlung des Hrn. Marcet (Ann. Bd. 57 S. 218) zu erinnern, die in einigen Stücken die eben geschlossene ergänzen würde. *P.*

Digitized by Google

trennt, Fig. 7 und 8. Das zweite Gefäfs ist etwas höher als das erste, und ein Deckel von Holz oder Kork bedeckt die senkrechten Seiten des Messinggefäfses, die über das innere Kupfergefäfs hervorragen. Der Korkdeckel besteht aus zwei nebeneinanderliegenden Theilen, und hat eine Oeffnung, um die Metallröhre durchzulassen. Endlich liegt auf dem Korkdeckel ein anderer Deckel PQ von Messing (Fig. 7, 8, 9) aus einem einzigen Stück und ebenfalls in der Mitte durchbohrt, um die Eisenröhre und zugleich einen kleinen aufrechten Fortsatz des Korkdeckels durchzulassen. Dieser Fortsatz umgiebt die Röhre und hält die beiden Metalle getrennt. Das innere Kupfergefäfs hat im oberen Theil seiner Wände zwei schmale Vertiefungen, um die Zungen des Metallstücks RS, Fig. 8 und 10 aufzunehmen. Dieses Stück, nebst dem Deckel SQ, halten die Röhre in fester und aufrechter Stellung.

Man läfst die Röhre in den unteren Behälter hinab, so dafs blofs der Absatz darin weilt und bis zur halben Tiefe dieses Behälters reicht. Um die Röhre vor Oxydation zu schützen umgiebt man sie mit einem Zinkblatt. Der Fufs C hat eine konische Vertiefung, in welcher ein hohler Messingkegel sitzt, um die Spitze T, Fig. 8, aufzunehmen. Diese Spitze trägt den eisernen Apparat, und hält ihn senkrecht, ohne mit ihm in metallischer Berührung zu stehen. In das Gefäfs, rings um den Fufs C, bringt man Wasser und zerstofsenes Eis, in einigen Fällen auch wohl eine Kältemischung, um auf den polirten Flächen des Prismas einen Thau hervorzurufen.

III. Ein Quecksilberthermometer abc, Fig. 7 und 8, in Centigrade und deren Zehntel getheilt, wird in den Cylinder gesteckt, der zuvor mit so viel Quecksilber gefüllt worden, dafs beim Eintauchen des Thermometers kein Ueberlaufen stattfindet. Das Thermometer ist mit einer Messingfassung def, $d'e'f'$, Fig. 7 und 8, versehen, mittelst welcher es an zwei gegenüberstehenden Kanten des Prisma angedrückt und in verschiedenen Stellungen, in welche man es mit der Hand bringt, festgehalten wird. Diese Fassung

Digitized by Google

endigt sich in zwei Spitzen f, f', die in einer durch die Mitte des thermometrischen Behälters gehenden Linie liegen müssen.

Der Gebrauch des Instruments ist folgender: Nachdem der Fufs des Instruments in das Innere des Gefäfses gebracht worden, füllt man dieses mit zerstofsenem Eis oder einer Kältemischung, unter Hinzufügung von etwas Wasser, um den Contact inniger zu machen. Hierauf legt man den doppelten Deckel von Kork und Messing PQ auf, gieſst Quecksilber in den Cylinder, steckt das Thermometer hinein und überläfst den Apparat sich selber, dabei vermeidend, es durch seine Nähe zu erwärmen, und die Luft zu bewegen. Bald schlägt sich Thau auf die glänzenden Flächen nieder, und zwar so sichtbar, dafs man seine Gränzen bis auf zwei Millimeter angeben kann. Nun schiebt man das Thermometer herab, bis die beiden Spitzen der Fassung im Niveau der Gränzlinie des Thaus anlangen. Nach einigen Augenblicken liest man das Thermometer ab, und seine Temperatur entspricht dem Sättigungspunkt der Luft. In der That erleidet das Metallprisma eine von oben nach unten abnehmende Temperatursenkung, aber bald wird der Zustand so gut wie stationär.

Die beobachtete Temperatur erfordert eine kleine Berichtigung, die sich auf einige Hundertel eines Grades beläuft; sie rührt von der Wirkung der Compression des Quecksilbers her, und kann vorher durch Versuche bestimmt werden. Eine kleine Berichtigung ist auch noch deshalb nöthig, weil das Quecksilber nicht ganz dieselbe Temperatur hat wie der Behälter des Thermometers; doch steigt der Unterschied nicht über einige Hundertel eines Grades.

Der Vorzug, den der Verfasser seinem Instrumente zuschreibt, liegt in der Beobachtungsweise. Statt den Moment des Erscheinens der Bethauung abzuwarten, sucht man den Ort, wo die Temperatursenkung den Thau ablagert. Ueberdiefs zeigt das Instrument den hygrometrischen Zustand der Luft permanent und nicht für einen blofsen Au-

Digitized by Google

genblick an. Da das Metallgefäfs 1 Kilogrm. Eis enthält, so kann der Apparat einen ganzen Tag in Thätigkeit bleiben. Schliefslich giebt der Verfasser zu, dafs der Apparat nur für ständige Beobachtungen anwendbar ist.

X. *„Von einem Donnerwetter, durch das Buchstaben sind abgedruckt worden."*

Unter diesem Titel erzählt das *Hamburgische Magazin* von 1748 (Bd. III, S. 276) eine Begebenheit, die wegen ihrer Beziehung zu den elektrischen Bildern wohl verdient aus der Vergessenheit gezogen zu werden, in die sie, ungeachtet spätere Physiker noch von ihr reden [1]), in neuerer Zeit verfallen zu seyn scheint. Sie ist entlehnt aus des Paters L'Amy, im J. 1696 herausgegebenen: *Conjectures physiques sur les plus extraordinaires efets du tonnere avec une explication de ce qui s'est dit jusqu'ici des trombes de Mer*, und wird a. a. O. (wahrscheinlich von Kästner) folgendermafsen wiedergegeben:

»Den 18. Juli 1689 hat das Wetter in die Kirche von St. Sauveur zu Lagni eingeschlagen. Es ist nicht nöthig darinn ein Geheimnifs zu suchen, worüber sich, nach des L'Amy, eines Geistlichen, aber auch eines Philosophen, eigenem Ausdrucke, nur Leute verwundert haben, deren Philosophie die Sinne nicht übersteigt, dafs das Wetter in einen Kirchthurm eingeschlagen, fast 50 Personen, die in der Kirche beteten oder die Glocke läuteten, umgeworfen, und selbst auf dem hohen Altar Unordnung angerichtet hat: Noch viel weniger, dafs das Bild des Heilandes auf dem Altar an seinem Orte stehen geblieben ist, obgleich sein Postement zerschmettert und weggerissen worden; denn diejenigen, die zu ungläubig waren, sich sogleich eine wun-

1) Nollet, *Mém. de l'acad. des sciences* 1764, *p.* 437. — Reimarus, vom Blitze (Hamburg 1778), S. 600.

Digitized by Google

derbare Erhaltung in der Luft einzubilden, haben gefunden, dafs es im Rücken vermittelst eines Eisens an den Altar befestiget war: viele andere erstaunliche Wirkungen dieses Wetters von gleicher Wichtigkeit übergehen wir, auf diejenige, die unseren Hauptgegenstand ausmacht, zu kommen.«

»Die lateinischen Einweihungsworte des heiligen Abendmahls, wie man sie in der römischen Kirche herliest, sind in einem Augenblick auf das Altartuch, aber mit Weglassung derjenigen, in denen der Leib und das Blut genannt werden, abgedruckt worden. Man hat nämlich Folgendes auf dem Altartuch abgedruckt gefunden:

Qui pridie quam pateretur accepit panem in sanctas ac venerabiles manus suas, et eleuatis oculis in coelum, at te Deum Patrem suum omnipotentem, tibi gratias agens, benedixit, fregit, deditque discipulis suis dicens: accipite et manducate ex hoc omnes.

[Hier fehlt: *Hoc est enim corpus meum.*]

Simili modo postquam coenatum est, accipiens et hunc praeclarum calicem, in sanctas ac venerabiles manus suas, item tibi gratias agens, benedixit, deditque discipulis suis, dicens: accipite et bibite ex eo omnes.

[Hier fehlt wieder: *Hic est enim calix sanguinis mei noui et aeterni testamenti, mysterium fidei qui pro vobis et pro multis effundetur, in remissionem peccatorum.*]

»Es ist leicht zu begreifen, zu wie vielerlei Gedanken dieser Vorfall den bestürzten Leuten müsse Anlafs gegeben haben. Die ausgelassenen Worte erregten besonders unterschiedliche Muthmafsungen. Waren es gute Geister (denn Geister waren dabei gewesen, das war ausgemacht), die aus Hochachtung die Einsetzungsworte weggelassen hatten? oder waren es böse Geister, die solche aus Verachtung oder einer boshaften Absicht nicht mit abdrucken wollten? vielleicht konnten es auch nur zwar böse, ohnschädliche Poltergeister seyn, die durch eine solche Mannigfaltigkeit seltsamer Spielwerke sich lustig machen wollten? Jede

von

Digitized by Google

von diesen drei Meinungen hatte wichtige Gründe für sich, und daher thaten diejenigen wohl am besten, die alle drei in eine zusammenschmelzten, und behaupteten, es seyen von allen Arten Geister welche dabei gewesen, und die guten haben sich den Wirkungen der bösen widersetzt.«

»L'Amy urtheilt nicht so, wie vielleicht genug Leute von seinem Stande in Frankreich und in Deutschland würden geurtheilt haben. Er hat in der Kirche selbst alle Umstände und Wirkungen des Gewitters auf's Genaueste untersucht. Die neue Art von Druck auf dem Tuche ist schön und deutlich, und die Schrift vollkommen scharf ausgedruckt gewesen, nur hat sie ein wenig blafs ausgesehen. Der Pfarrer von St. Sauveur berichtete ihm, wie das Wetter eingeschlagen, sey das Papier, auf welchem sich der Mefscanon befunden, zwischen dem Teppichte und Altartuch, über dem Stein, auf welchem consecrirt wird, dergestalt ausgebreitet gewesen, dafs die bedruckte Seite gleich auf dem Altartuche gelegen: der Druck des Donners stimmte mit dem Druck der Menschen vollkommen, an Schrift, Inhalt, Ordnung, Zeilen u. s. w. überein, nur dafs er verkehrt war, dergestalt, dafs man ihn entweder in einem Spiegel lesen, oder das Altartuch gegen das Licht halten und ihn also durch dasselbe durchscheinend lesen mufste; die weggelassenen Worte aber waren im Mefscanon roth gedruckt, und einige andere Züge, die nichts bedeuteten, und im Mefscanon ebenfalls roth gedruckt waren, fanden sich in dem Abdrucke des Wetter auch nicht.«

Nun wird weiter erzählt, wie diese Bemerkungen bei dem Hrn. L'Amy, statt abergläubischen Erstaunens, eine philosophische Neugierde nach der Ursache dieser Begebenheit erregt, und denselben veranlafst hätten, sich nach der Zusammensetzung der schwarzen und der rothen Drukkerfarbe zu erkundigen. Da wäre ihm denn gesagt, dafs die rothe Farbe Zinnober enthalte, und dafs diefs eine sehr austrocknende Substanz sey, die man auch anderen Farben zusetze, um sie schneller zum Trocknen zu bringen. Diefs führt ihn denn darauf, die Erscheinung dadurch zu

Digitized by Google

erklären, dafs er annimmt, die Flamme des Blitzes habe eine starke Pressung hervorgebracht, und es seyen dabei die rothen Buchstaben nicht mit abgedruckt, weil sie zu trocken gewesen.

XI. *Wirbelsturm im Indischen Meere.*

Eine englische Zeitung, — muthmafslich eine auf Mauritius erscheinende — von welcher Prof. Dove kürzlich eine Kolumne (ohne Titel oder sonstiges Kennzeichen ihrer Herkunft) zugesandt bekommen hat, enthält von einem Hrn. P. Piddington einen Bericht über einen wirbelförmigen Orkan, der zu einer in der Schifffahrt unerhörten Erscheinung Anlafs gab. Der Orkan wüthete vom 23. bis 28. Febr. 1845, und während dieser ganzen fünf Tage führte er die Brigg *Charles Heddle* im Kreise herum, so dafs sie, obwohl sie immer mit vollem Winde segelte, am Ende dieses Zeitraums sich nicht weit von dem Hafen befand, von dem sie ausgelaufen war. Der Bericht selbst nennt diese Begebenheit eine Art Seeroman oder eine, die, »auf gut muselmännisch gesprochen« sehr das Ansehen habe von Etwas, »was geschehen seyn könnte, wenn es dem Propheten so gefallen hätte«; aber dennoch ist die Sache, nach Hrn. P's Angabe, durch das Logbuch des Schiffs wohl beglaubigt. Während jener fünf Tage legte das Schiff gegen 1300 (engl.) Meilen zurück, und der Sturm machte mit ihm fünf volle Umgänge. Berechnungen der Lagen des Schiffs, mit Berücksichtigung der Aenderungen der Windesrichtung, ergaben, dafs dasselbe etwa 50 (engl.) Meilen von dem Mittelpunkt des Sturms entfernt war, und dafs dieser Mittelpunkt nur eine langsame Bewegung, von nicht mehr als 3 (engl.) Meilen in der Stunde, nach Südwest hin hatte.

Ein ähnlicher Orkan rasete, nach Hrn. P., vom 26. Nov. bis zum 1. Dec. 1843 zwischen den südl. Breiten 5° ½ und

Digitized by Google

11°, und den östl. Längen 83° bis 89°, und auch bei ihm rückte der Mittelpunkt des Wirbels mit verhältnifsmäfsig geringer Geschwindigkeit fort; denn er legte, wie aus den Logbüchern vieler Schiffe hervorging, während der fünf Tage nur 255 (engl.) Meilen, oder, mit Berücksichtigung der Krümmungen, nur etwa einen Grad im Tage zurück, Hr. P. meint, man könne solche Stürme füglich *stationäre* nennen.

XII. *Nordlicht am Tage.*

Am 4. December v. J. Nachmittags zwischen 2 und 3 Uhr beobachtete man in Amsterdam eine Erscheinung in der Atmosphäre, welche grofse Aehnlichkeit mit dem Nordlicht hatte, und sich des Tageslichts wegen, nur durch geringere Helligkeit unterschied. Im NNW., fast genau der Richtung des Windes gegenüber, stieg eine Anzahl Strahlen (*banden*) auf, die sich theils gegen W., theils gegen O. neigten, und bald heller aufleuchteten, bald sich mehr verdunkelten. Die westwärts aufsteigenden Strahlen erschienen in der Höhe von etwa 15°, und nicht tiefer herab, weil sie daselbst durch das Licht der sinkenden Sonne überstrahlt wurden, während die ostwärts gerichteten Strahlen sich in der Höhe von etwa 30° bis 35° umbogen und sich mit ähnlichen Strahlen zu vereinigen schienen, die am nordöstlichen Horizont mehr vertical aufstiegen. Hin und wieder sah man einige fedrige Schichtwolken (*Cirro stratus*) durch die Strahlen hindurchschimmern; dann wieder schienen die Strahlen über den Wolken hinzuschiefsen, wie man zuweilen in der Nacht das Nordlicht den Himmel abwechselnd mit Lichtstreifen bedecken sieht. Die unaufhörliche Abwechslung der helleren und dunkleren Strahlen läfst sich am besten mit der Lichterscheinung (*lichtschijnsel*) vergleichen, welche durch abwechselndes gröfseres oder geringeres Oeffnen von Jalousien auf einer gegenüberstehen-

Digitized by Google

den Wand entsteht. Die Bewegung in den Lichtstrahlen war sehr merklich, und zwischen NO. und NNW. unaufhörlich sichtbar. Gegen 3 Uhr verschwand die Erscheinung allmälig. (*Bijblad tot de Allgemeen Handelsblad. No.* 2. 12. *Januarij* 1846.)

XIII. *Aus einem Schreiben von Sir David Brewster an Hrn. A. v. Humboldt.*

— Ich freue mich zu erfahren, dafs der physikalische Atlas der HH. Berghaus und Johnston, der gegenwärtig in Edinburg erscheint, Ihren Beifall erhalten hat. Ich bin jetzt beschäftigt, für denselben eine Karte der isochromatischen Curven oder Linien gleicher Polarisation der Atmosphäre zu zeichnen. Die Curven beruhen auf dreijährigen Beobachtungen mit einem Polarimeter, das ich in den *Transact. of the R. Irish Acad. Vol. XIX, pt. II*, beschrieben habe; sie beziehen sich auf drei neutrale Punkte oder Punkte von Nonpolarisation, den von Hrn. Arago entdeckten über dem antisolaren Punkt, den von Hrn. Babinet über der Sonne aufgefundenen, und einen dritten von mir selbst unter der Sonne entdeckten [1]). Die neutralen Punkte ändern ihren Abstand von dem antisolaren Punkt und der Sonne mit der Tagesstunde und dem Zustand der Atmosphäre; und aus demselben Grunde verändern auch die isochromatischen Linien ihre Lage und Gestalt. Die Curven ändern ihre Gestalt nahe dem Horizont, und der neutrale Punkt des Hrn. Arago wird bei gewissen Zuständen der Atmosphäre, wenn er nahe am Horizonte steht, von einem secundären neutralen Punkt begleitet, was sonderbare Erscheinungen darbietet. —

1) Vergl. Annalen, Bd. 66, S. 456.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 1 1 1940

Digitized by Google